



Relations entre microstructure et propriétés physico-chimiques et mécaniques de revêtements époxy modèles

Geoffrey Bouvet

► To cite this version:

Geoffrey Bouvet. Relations entre microstructure et propriétés physico-chimiques et mécaniques de revêtements époxy modèles. Autre. Université de La Rochelle, 2014. Français. <NNT : 2014LAROS039>. <tel-01268173>

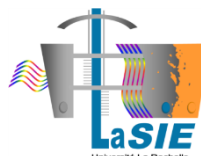
HAL Id: tel-01268173

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01268173>

Submitted on 4 Feb 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



ÉCOLE DOCTORALE
SI-MMEA

Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement

THÈSE

présentée par :

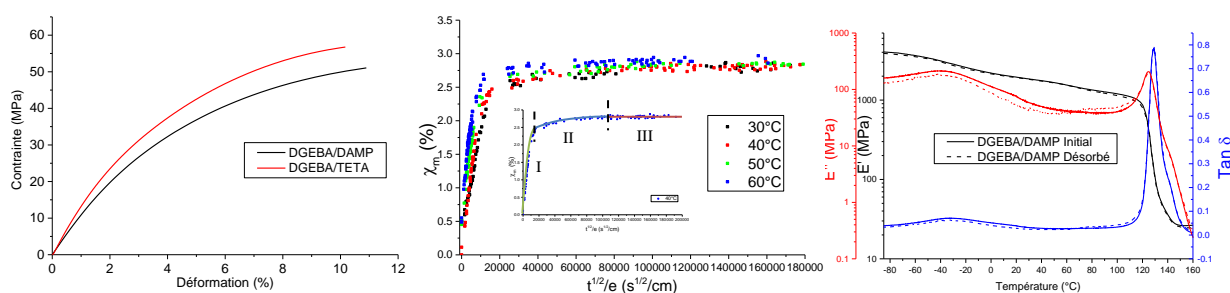
Geoffrey BOUVET

soutenue le **19 décembre 2014**

pour l'obtention du grade de Docteur de l'Université de La Rochelle

Discipline : *Science et Génie des Matériaux*

Relations entre microstructure et propriétés physico-chimiques et mécaniques de revêtements époxy modèles



Membres du Jury

Yann MARCO
Xavier COLIN
Nadine PEBERE
Jean-Marc CHENAL
Xavier FEAUGAS
Stéphanie MALLARINO
Sébastien TOUZAIN
Pierre-Yves LE GAC

Maitre de conférences, LBMS, ENSTA Bretagne
Professeur, PIMM, ENSAM
Directrice de Recherche CNRS, CIRIMAT
Maitre de conférences, MATEIS, INSA de Lyon
Professeur, LaSIE, Université de La Rochelle,
Maître de conférences, LaSIE, Université de La Rochelle,
Professeur, LaSIE, Université de La Rochelle,
Ingénieur IFREMER

Président du jury
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Encadrant de thèse
Encadrant de thèse
Directeur de thèse
Invité

À mes parents, à mes beaux-parents, et à toi Anaïs !

Remerciements

Je remercie tout d'abord Messieurs Xavier FEAUGAS et Karim AÏT-MOKHTAR, respectivement directeurs du Laboratoire d'Etude des Matériaux en Milieux Agressifs (LEMMA) et du Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement (LaSIE, issu de la fusion du LEMMA et du LEPTIAB depuis 2012) de m'avoir accueilli au sein de leurs unités de recherche.

Je souhaite ensuite remercier l'ensemble des membres du jury pour avoir étudié et évalué mon travail de thèse. Je remercie Yann MARCO d'avoir accepté la présidence du jury de thèse. Un grand merci à Nadine PEBERE et Xavier COLIN pour leur rôle de rapporteur. Je remercie également Jean-Marc CHENAL et Pierre-Yves LE GAC pour avoir accepté de participer à mon jury de thèse. Je remercie tous les membres du jury pour leurs remarques et leurs critiques constructives.

Je tiens à remercier mon directeur de thèse, Sébastien TOUZAIN, pour son encadrement, sa disponibilité et sa gentillesse, et pour m'avoir transmis son savoir concernant la spectroscopie d'impédance électrochimique. Je souhaite vivement remercier ma co-directrice de thèse, Stéphanie MALLARINO, pour sa disponibilité, sa gentillesse, et pour m'avoir fait connaître ce monde des polymères à l'époque où je n'étais qu'un étudiant de Master. Je la remercie également pour le soutien moral qu'elle m'a apporté dans les moments de doutes, et pour les nombreuses heures de discussion scientifique (et non-scientifique) que nous avons partagées. Mes remerciements vont une nouvelle fois à Xavier FEAUGAS, mon encadrant de thèse, pour sa disponibilité, sa gentillesse, et pour m'avoir transmis ses connaissances d'ordre mécanique, thermodynamique, et bien plus encore. De manière plus générale, je remercie mes trois encadrants de thèse pour leur grande passion de la science et pour leurs encadrements lors de cette thèse.

Je veux remercier Stéphane COHENDOZ pour son aide dans ce travail, aussi bien technique que scientifique, pour son regard un peu plus extérieur sur cette thèse, et pour son humour qui me fait bien rire. Egalement un grand merci pour son travail de relecture et de correction du manuscrit.

Mes remerciements vont également à Dang-Dan NGUYEN, pour m'avoir montré la voie et m'avoir initié à de nombreuses techniques expérimentales, mais aussi pour sa grande gentillesse et son humilité. Merci d'avoir fait le déplacement pour ma soutenance.

Je tiens également à remercier l'Agence National de la Recherche pour le soutien financier apporté à cette thèse.

Je fais part de ma reconnaissance à Christelle REBERE, Cyril BERZIOU, Bruno PERAUDEAU et Jacques DUPIN pour l'aide qu'ils apportent de façon inconditionnelle à tous les doctorants. Un grand merci également à tous les membres du LaSIE pour leur sympathie et leur gentillesse.

Je remercie également mes collègues doctorants, ingénieurs ou stagiaires, que j'ai pu rencontrer au cours de ces 3 années : Alexandre, Esaïe (notamment pour les poissons), Maxime « Youberte », Geoffroy, Loïc, Abdelali, Mathieu, Benoit, Bashir, Daniela, Yves (dit Jean-Yves), Grégoire, Charlotte, Alaric, Felana, Claire, Germain, Mathieu, Jiacqui, Rim, Benjamin, et tous les autres...

Je souhaite bon courage à Coralie qui reprend le flambeau dans cette thématique de recherche. Bonne chance avec les charges !

Pour terminer, mes derniers remerciements vont à mes proches.

Merci à mes parents, qui ont cru en moi depuis toujours et qui m'ont soutenu jusqu'au bout, aussi bien financièrement que moralement. Merci à Sylvie et Didier, mes beaux-parents, de leur intérêt pour mon travail et ma vie professionnelle, mais aussi pour leur gentillesse et leur accueil. Merci à Didier pour nos discussions qui me font voir le monde autrement.

Merci à toi Anaïs. Tu as contribué quotidiennement à cette thèse par ton soutien moral, par ton intérêt, parce que tu as cru en moi et tu m'as remonté le moral dans les moments difficiles. Merci pour tout, merci d'être à mes côtés et d'être devenue ma femme. 2014 aura été une grande année pour nous.

Avant-Propos

Ce manuscrit est scindé en quatre chapitres possédant chacun une numérotation de figures, de tableaux et d'équations qui lui est propre. Les références bibliographiques sont répertoriées à la fin de chaque chapitre.

Bonne lecture !

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE	5
I. LA CORROSION	7
II. LES PEINTURES ANTI-CORROSION	8
III. LES RESINES POLYEPOXYDES	11
IV. VIEILLISSEMENT HYGROTHERMIQUE DES RESINES EPOXY/AMINE	36
V. CARACTERISATION DES PROPRIETES BARRIERES DES PEINTURES PAR DES METHODES ELECTROCHIMIQUES	49
VI. SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE ET STRATEGIE D'ETUDE	57
CHAPITRE II : PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUE ET MECANIQUE A L'ETAT INITIAL : INFLUENCE DE LA MICROSTRUCTURE	77
I. STRUCTURE ET MISE EN ŒUVRE DE LA RESINE DGEBA/DAMP	78
II. CARACTERISATION DES FILMS LIBRES DGEBA/DAMP A L'ETAT NON VIEILLI. COMPARAISON AVEC LE SYSTEME DGEBA/TETA	87
III. SYNTHESE	103
CHAPITRE III : RELATIONS ENTRE MICROSTRUCTURE ET VIEILLISSEMENT HYGROTHERMIQUE DES FILMS LIBRES	109
I. PHENOMENES DE SORPTION ET EFFET DE LA MICROSTRUCTURE	110
II. EVOLUTION DE LA MICROSTRUCTURE AU COURS DE L'IMMERSION	128
III. EVOLUTION DE L'ENVIRONNEMENT	140
IV. SYNTHESE	162

Table des matières

CHAPITRE IV : INFLUENCE DE LA MICROSTRUCTURE ET D'UNE CONTRAINTE VISCO ELASTIQUE SUR LA DURABILITE DE REVETEMENTS EPOXY MODELE	169
I. CARACTERISATION DES REVETEMENTS DGEBA/DAMP ET COMPARAISON AVEC LES FILMS LIBRES	170
II. INFLUENCE DE LA MICROSTRUCTURE SUR LE VIEILLISSEMENT HYGROTHERMIQUE DES REVETEMENTS EPOXY MODELES	175
III. INFLUENCE D'UNE CONTRAINTE VISCO-ELASTIQUE SUR LE COMPORTEMENT HYGROTHERMIQUE DE REVETEMENTS EPOXY MODELES	193
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	217
ANNEXES	221
I. TECHNIQUES DE CARACTERISATION	223
II. PROTOCOLE DE SUIVI GRAVIMETRIQUE	228
III. CORRECTION DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION EN PRESENCE DE PHENOMENE DE GONFLEMENT	229
IV. METHODE DE CALCUL DE CONTRAINTES APPLIQUEES AUX REVETEMENTS	232

INTRODUCTION

Les phénomènes de corrosion sont présents partout dans notre environnement, et la dégradation des structures métalliques qui en résulte entraîne des conséquences humaines et économiques qui peuvent être parfois catastrophiques. Cela fait de la corrosion une problématique majeure de l'industrie. Afin d'éviter ces phénomènes de corrosion, différentes méthodes de protection ont été développées depuis des décennies. La protection par mise en peintures des structures métalliques reste souvent la plus aisée et la plus viable sur le plan économique. Ces peintures anticorrosion sont aujourd'hui développées dans le cadre de normes environnementales de plus en plus strictes (application de la réglementation REACH), mais la question de leur durabilité reste posée. L'enjeu est donc d'évaluer la dégradation de ces revêtements sous l'action de plusieurs facteurs de vieillissement présents dans les conditions d'utilisation usuelles. Cette évaluation porte à la fois sur la connaissance de l'action de ces facteurs de vieillissement, et sur la caractérisation de la peinture, constituée entre autre d'un liant macromoléculaire.

Les principaux facteurs environnementaux de dégradation des revêtements polymères ont été sujets à de nombreuses études et sont aujourd'hui clairement identifiés. Nous pouvons recenser l'eau, la température, les rayonnements (UV-Visible, gamma,...), l'oxygène, les biofilms et les contraintes mécaniques. Afin d'estimer la durée de vie des peintures, les fabricants utilisent des tests de vieillissement accélérés ou naturels, monotones ou cycliques. Ces essais normalisés imposent des conditions de vieillissement regroupant uniquement deux ou trois facteurs de dégradation, et sont souvent empiriques et uniquement comparatifs. De plus, l'intensité des facteurs appliqués n'est pas forcément représentative de celle rencontrée dans la réalité. En effet, en vieillissement accéléré, les contraintes mécaniques appliquées placent souvent le polymère dans un état de sollicitation plastique alors que les conditions d'usage ne positionnent pas forcément le polymère dans cet état irréversible. C'est pourquoi il est judicieux de se concentrer sur l'étude du comportement de la peinture sous l'action contrôlée d'un nombre réduit de facteur de dégradation, afin de pouvoir prédire son comportement de façon générale et pas uniquement de façon comparative et empirique.

Cette problématique a été abordée à l'université de La Rochelle lors d'une thèse sur le comportement de peintures marines sous différents facteurs de dégradation. Dans cette étude, Fredj¹ a étudié le vieillissement hygrothermique et sous irradiation UV de peintures anticorrosion commerciales placées dans un état de contrainte visco-élastique. Ces travaux ont montré que l'action simultanée de ces quatre facteurs de dégradation (eau, température, UV et contrainte mécanique) impactait de façon importante la durée de vie de ces peintures. Ce fut la première fois à notre connaissance que des phénomènes de couplage entre variables d'état avaient été clairement identifiés. Néanmoins, la mise en évidence de cette synergie n'a pas pu aboutir à la mise en place de loi de comportement et au découplage des effets intrinsèques de chaque constituant de la peinture. En effet, les formulations commerciales utilisées sont constituées de plusieurs composés tels que les charges, les pigments et les additifs, ce qui rend la formulation des peintures complexe. Ces revêtements peuvent ainsi développer des contraintes internes lors du vieillissement, et certains constituants peuvent vraisemblablement interagir avec les produits de dégradation.

C'est pourquoi un deuxième travail de thèse a été initié, utilisant cette fois-ci un revêtement polymère modèle « simple » non chargé². Ces travaux ont permis de suivre la réponse du polymère représentatif du liant de la peinture uniquement, afin de découpler les contributions de chaque composant de la peinture. La méthodologie utilisée a été la même que celle employée dans la thèse de Fredj, avec l'utilisation de trois facteurs de dégradation : l'eau, la température et la contrainte visco-élastique. Le but était d'accéder aux évolutions physico-chimiques et mécaniques du matériau au cours du vieillissement. Le matériau a d'abord été caractérisé sous forme de films libres ou de revêtements déposés sur un substrat acier. Cette caractérisation a été mécanique (module d'Young, domaine mécanique,...) et physico-chimique (température de transition vitreuse, ...). Le matériau a ensuite été soumis à un protocole de vieillissement hygrothermique avec ou sans contrainte visco-élastique. Cette étude a montré l'existence de phénomène de diffusion pseudo-fickienne, ainsi qu'une nette dépendance de la température et de la contrainte appliquée

¹ N.Fredj, Vieillissement de peintures marines anticorrosion sous contraintes physico-chimiques couplées et/ou cyclique, Thèse de doctorat de l'Université de La Rochelle, 2008.

² D.D. Nguyen, Revêtements polymères sous contraintes environnementales couplées, Thèse de doctorat de l'Université de La Rochelle, 2012.

sur la durabilité du revêtement polymère modèle. Cela a permis de proposer des modèles de dégradation de ces revêtements polymères.

Le travail de thèse présenté ici poursuit ces travaux en s'intéressant aux relations entre la structure même du revêtement polymère modèle et ses propriétés physico-chimiques et mécaniques, ainsi que sa durabilité. Ce travail est fondamental et se concentre plus sur la compréhension des phénomènes physico-chimiques et thermodynamiques régissant les propriétés du système et le vieillissement hygrothermique de celui-ci. Cette étude s'attache à apporter des éléments de réponse aux questions soulevées par les travaux de Nguyen. Pour cela, nous modifions la structure chimique du réseau polymère utilisé dans la thèse précédente (remplacement d'un des deux réactifs), afin de créer un réseau moins densément réticulé et donc plus lâche. Cela permettra d'augmenter en théorie la fraction de volume libre, et de diminuer la densité de réticulation. Cette diminution de densité de réticulation devrait entraîner une diminution de la concentration en groupes polaires. Ce nouveau réseau devrait avoir des propriétés différentes, ce qui permettra de comparer celles-ci au réseau étudié dans la thèse de Nguyen, et donc de mettre en évidence des relations structure-propriétés. Cette philosophie sera utilisée pour les vieillissements hygrothermiques afin de révéler des relations structure-durabilité. A terme, la mise en évidence de relations structure-propriétés/durabilité et l'obtention de lois de comportement doivent permettre d'affiner les modèles de prévision de la durabilité des revêtements polymères.

Ce manuscrit est divisé en quatre chapitres distincts :

- Le premier chapitre présente une synthèse bibliographique concernant les peintures anticorrosion à base époxy, plus particulièrement les systèmes époxy/amine. La première partie se focalise sur les mécanismes de réticulation, sur la définition de la structure, et sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques. La seconde partie fait un état de l'art concernant le vieillissement hygrothermique et les phénomènes de diffusion dans les polymères. Cette partie traite aussi des évolutions de propriétés intrinsèques des systèmes époxy/amine au cours du vieillissement. La dernière partie s'intéresse aux travaux consacrés à l'évaluation des propriétés barrières des revêtements époxy/amine par spectroscopie d'impédance électrochimique.

- Le second chapitre présente les matériaux étudiés et les conditions de fabrication des deux systèmes considérés. Une approche théorique des deux microstructures étudiées est développée pour définir des paramètres permettant de différencier les deux systèmes. Une caractérisation physico-chimique et mécanique des systèmes est effectuée, permettant une comparaison de ces propriétés. Cela permet de proposer des relations structure-propriétés à l'état initial non-vieilli.
- Le troisième chapitre est consacré à l'étude du vieillissement hygrothermique des deux systèmes considérés. Il a pour but de déterminer de manière quantitative les phénomènes de diffusion de l'eau dans les films libres époxy, et de mettre en lumière des interactions structure-diffusion. Ce chapitre s'intéresse aussi à l'évolution des propriétés physico-chimiques et mécaniques du matériau au cours du vieillissement hygrothermique et à l'évolution dimensionnelle des films libres lors de ce vieillissement. Ce chapitre a aussi pour but d'apporter des éléments dans la compréhension des phénomènes de diffusion dans les systèmes époxy et leurs évolutions.
- Le quatrième et dernier chapitre étudie les relations structure-durabilité de ces systèmes époxy sous forme de revêtements déposés sur des substrats acier. La première partie s'intéresse à la comparaison film libre/revêtement sans contrainte, ainsi qu'à l'évolution dimensionnelle du revêtement. La seconde partie de ce chapitre est consacrée à l'étude de l'influence de la contrainte visco-élastique sur le vieillissement hygrothermique des revêtements époxy.

Ce manuscrit se terminera par les conclusions et les perspectives de ce travail.

Chapitre I : Revue bibliographique

I.	LA CORROSION.....	7
II.	LES PEINTURES ANTI-CORROSION	8
A.	DEFINITIONS DES PEINTURES ET DES VERNIS.....	8
B.	COMPOSITION.....	8
C.	QUALITES DES PEINTURES VIS-A-VIS DE LA PROTECTION DES METAUX.....	10
III.	LES RESINES POLYEPOXYDES	11
A.	DEFINITION	11
B.	MECANISME DE RETICULATION EPOXY/AMINE	13
C.	MODIFICATIONS STRUCTURALES LORS DU PROCESSUS DE RETICULATION.....	15
D.	DEFINITION DU SYSTEME EPOXY-AMINE RETICULE	18
1.	<i>Structure.....</i>	<i>18</i>
2.	<i>Densité de réticulation</i>	<i>20</i>
3.	<i>Fraction de volume libre.....</i>	<i>23</i>
E.	PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES ET MECANQUES A L'ETAT NON VIEILLI	25
1.	<i>Température de transition vitreuse</i>	<i>25</i>
2.	<i>Températures de relaxations secondaires</i>	<i>26</i>
3.	<i>Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)</i>	<i>28</i>
4.	<i>Propriétés mécaniques.....</i>	<i>31</i>
a)	Comportement macroscopique	31
b)	Comportement visco-élasto-plastique.....	32
c)	Volume d'activation	33
IV.	VIEILLISSEMENT HYGROTHERMIQUE DES RESINES EPOXY/AMINE	36
A.	MECANISMES DE DIFFUSION DE L'EAU AU SEIN DU RESEAU	36
B.	MODES DE SORPTION	41
C.	APPROCHE CINETIQUE DES PHENOMENES DE DIFFUSION	43
D.	MODIFICATIONS STRUCTURALES LORS DE LA PRISE EN EAU.....	45
1.	<i>Plastification</i>	<i>45</i>
2.	<i>Evolution des propriétés mécaniques.....</i>	<i>46</i>
3.	<i>Gonflement</i>	<i>47</i>

V. CARACTERISATION DES PROPRIETES BARRIERES DES PEINTURES PAR DES METHODES ELECTROCHIMIQUES	49
A. LA SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE.....	49
B. EFFET DE LA MICROSTRUCTURE ET DE LA TEMPERATURE DE VIEILLISSEMENT	51
C. EFFET D'UNE SOLLICITATION MECANIQUE.....	52
1. <i>Cas d'une sollicitation irréversible</i>	52
2. <i>Cas d'une sollicitation réversible</i>	54
VI. SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE ET STRATEGIE D'ETUDE	57
A. SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE.....	57
B. ETUDES ANTERIEURES ET STRATEGIE D'ETUDE	58
REFERENCES	60

I. La corrosion

D'après la norme NF EN ISO 8044 : « *La corrosion est l'interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même, de son environnement ou du système technique constitué par les deux facteurs. Note : Cette interaction est généralement de nature électrochimique* » [1]. Elle entre en jeu lorsqu'un métal est en présence d'humidité ou d'un milieu aqueux, d'oxygène et d'électrolytes tels que les chlorures. Il en résulte une réaction anodique de dissolution du métal dans son environnement :



Dans la plupart des cas, cette réaction est couplée à une réaction cathodique telle que :



Lorsque ces deux réactions sont rendues possible, nous avons création d'une pile électrochimique, permettant de dissoudre le métal [2].

La corrosion a un impact sérieux sur l'économie des pays industrialisés, avec des pertes économiques s'élevant à environ 4% du P.I.B. pour la France [3]. Afin de réduire les coûts dus à la corrosion, plusieurs solutions ont été trouvées. Elles se situent dans 4 grands domaines :

- la protection cathodique,
- la protection anodique,
- les inhibiteurs de corrosion,
- les revêtements organiques.

Le domaine des revêtements organiques est un enjeu très important du point de vue économique car il génère un chiffre d'affaire mondial de 72,3 milliard d'euros, et de 2,4 milliard d'euros pour la France [4]. Nous nous intéressons dans ce travail à la durabilité des revêtements organiques, plus particulièrement des résines époxyde.

II. Les peintures anti-corrosion

A. Définitions des peintures et des vernis

Selon le dictionnaire technique des peintures et des travaux d'application, « *une peinture est un produit liquide ou en poudre, contenant des pigments, destiné à être appliqué sur une surface pour former un feuil opaque doué de qualités protectrices, décoratives ou techniques particulières* » [5].

L'étape de transformation de la forme de base en pellicule solide est le séchage. Si cette pellicule est transparente, nous sommes en présence d'un vernis, s'il est opaque, nous avons une peinture.

B. Composition

Une peinture est un système composé de plusieurs constituants présents en proportions plus ou moins importantes (Figure I) [2]

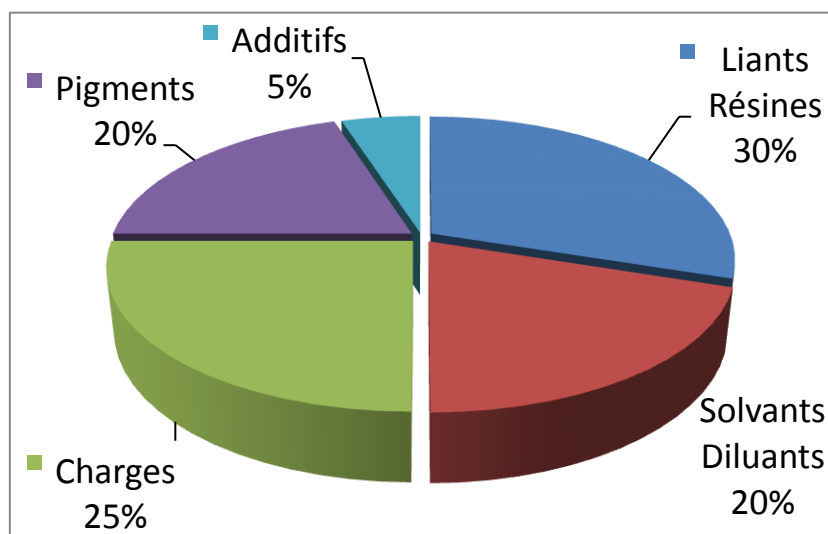


Figure I: Composition typique d'une peinture liquide à base de solvant

La terminologie des principaux constituants d'une peinture est définie dans la norme AFNOR NF T36-001 de juin 1988 [5, 6] :

- **Liants** : macromolécules constituant la partie non volatile du milieu en suspension. Les liants confèrent des propriétés physico-chimiques et mécaniques aux revêtements filmogènes.

- **Pigments** : substances minérales ou organiques pulvérulentes non volatiles, pratiquement insolubles dans les milieux de suspension usuels. Elles sont utilisées en raison de certaines de leurs propriétés optiques, protectrices ou décoratives. Ces pigments sont généralement présents sous forme de fines particules de forme nodulaire, lamellaire ou aciculaire, et présentent un pouvoir masquant élevé.
- **Matière de charges** : substances pulvérulentes, pratiquement insolubles dans les milieux de suspensions, souvent blanches ou faiblement colorées. Contrairement aux pigments, leur pouvoir masquant est faible. Les matières de charge sont employées en raison de leurs propriétés chimiques ou physiques.
- **Solvants** : constituants liquides volatils dans des conditions normales de séchage. Ils permettent de solubiliser totalement le liant, même à forte concentration.
- **Diluants** : constituants liquides, volatils dans des conditions normales de séchage, incorporés au cours de la fabrication ou ajoutés au moment de l'emploi. Ils servent à obtenir les caractéristiques d'application requises sans entraîner de perturbations.
- **Additifs** : substances minérales ou de synthèse souvent incorporées à faible dose dans les peintures pour permettre d'améliorer certaines propriétés lors de la fabrication et/ou de la conservation et/ou de l'application.
- **Colorants** : substances colorées, naturelles, artificielles ou synthétiques, solubles ou non dans les milieux de suspension. Contrairement aux pigments, les colorants ont un faible pouvoir opacifiant dans ces milieux, mais leur confèrent une couleur déterminée.

C. Qualités des peintures vis-à-vis de la protection des métaux

Les peintures sont en général utilisées à des fins décoratives et/ou protectrices. Dans le cas des peintures anticorrosion, trois principales propriétés permettent la protection du substrat [2] :

- **L'effet barrière** : La nature filmogène d'une peinture permet de créer une barrière physique entre le métal et l'environnement corrosif. Cet effet barrière dépend des propriétés intrinsèques de la peinture comme l'épaisseur (plus le feuil est épais, plus il imposera une résistance à la pénétration d'agents corrosifs tels que l'oxygène, les ions, les molécules d'eau...), de la polarité du polymère (plus la polarité est faible, plus la diffusion de molécules d'eau est difficile) et du degré de réticulation du polymère (plus celui-ci est élevée, plus les ions chlorures rencontrent de difficultés à atteindre le métal). Cette propriété dépend aussi du choix des charges et pigments incorporés dans la peinture, la forme lamellaire (écailles de verre, mica...) étant privilégiée afin d'augmenter le trajet de diffusion des espèces agressives et par conséquent, de retarder leur présence au niveau du métal [6].
- **L'inhibition des réactions électrochimiques (passivation)** : Cette inhibition est obtenue à l'aide de pigments anticorrosion (Pb_3O_4 , $ZnCrO_4$...) formant une couche d'oxydes en surface du métal. Cette couche d'oxyde diminue la réactivité de la surface métallique et par conséquent la vitesse de corrosion du substrat. D'autres pigments sont couramment employés pour leur qualité de passivation (métaborate de baryum, ferrite de calcium, molybdate de zinc) [2, 6].
- **La protection cathodique par effet sacrificiel** : Cette protection est obtenue lorsqu'une peinture contient des pigments métalliques dont le potentiel redox est plus négatif que celui du métal à protéger, généralement à base de poudre de zinc. Lorsque les deux métaux sont en présence d'un électrolyte (ex : diffusion d'eau jusqu'à l'interface métal/peinture), il y a création d'un couplage galvanique entre le zinc et l'acier. Cela a pour conséquence de dissoudre le zinc (métal moins noble que l'acier) dans le milieu environnant, et d'abaisser le potentiel de l'acier qui se trouve alors protégé cathodiquement. Pour que l'effet soit optimal, une grande quantité de poudre de zinc (>90% en masse sèche) est nécessaire [6-9].

III. Les résines époxydes

A. Définition

Le terme « résine époxyde » désigne une grande variété de prépolymères contenant un ou plusieurs groupes époxydiques (ou oxirane) dont la réaction avec un durcisseur conduit à un matériau polymère tridimensionnel, le polyépoxyde [10, 11].

Les résines époxydes ont été découvertes presque simultanément par le Suisse P. Castan (1939) et par l'Américain S.O. Greenlee (1939). Ces résines ont connu un grand essor depuis leur découverte, et sont actuellement utilisées dans un très grand nombre d'applications (industries aéronautique et automobile, industries électrique et électronique, revêtement résistant, etc...) [10].

Il existe plusieurs prépolymères époxyde sur le marché (Bisphénol-formol, phénol-novolaques, crésol-novolaque, etc...), mais le diglycidyléther de bisphénol A (DGEBA) est le prépolymère époxyde le plus répandu, avec une production représentant 95% du tonnage mondial des prépolymères époxyde [10]. Sa formule développée est présentée Figure II (où n représente le degré de polymérisation).

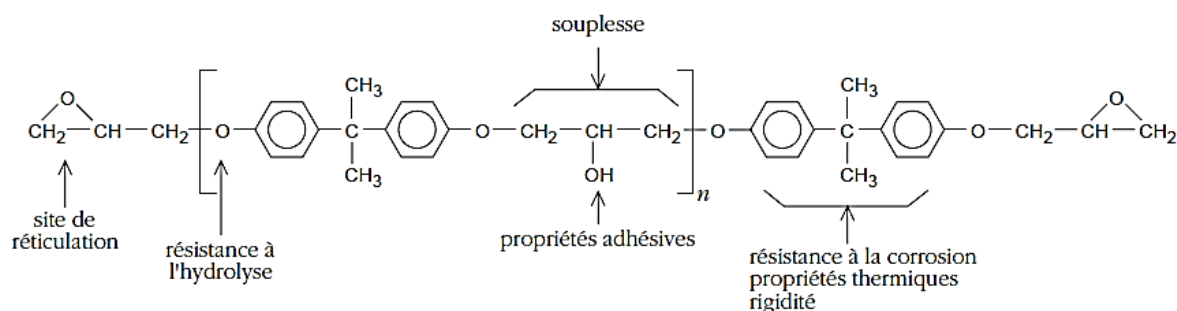


Figure II: Formule développée du diglycidyléther de bisphénol A (DGEBA) [12]

La DGEBA est synthétisée à partir de bisphénol A et d'épichlorhydrine, comme le montre la Figure III.

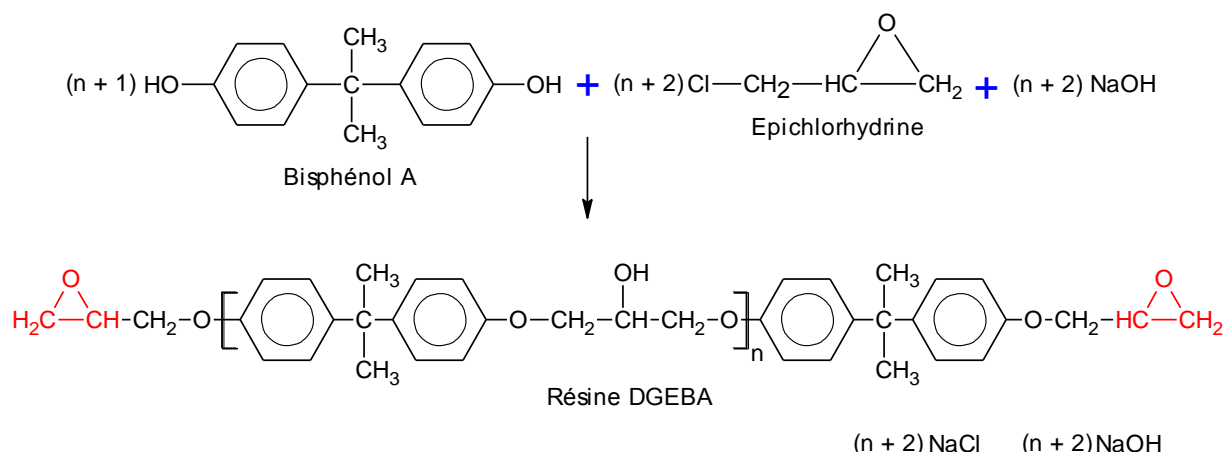


Figure III: Synthèse du diglycidyléther de bisphénol A (DGEBA) [13]

La DGEBA possède deux types de sites réactifs : les groupes hydroxyle et époxyde (ou oxirane), ces derniers étant plus réactifs. De plus, l'ouverture de la liaison $-C-O-C-$ est facilitée grâce à la tension qui existe dans le cycle à l'extrémité de la chaîne [2]. Les groupes époxyde sont au nombre de deux pour chaque molécule de DGEBA, celle-ci est donc dite bifonctionnelle. Cette fonctionnalité reste inchangée lorsque le degré n de polymérisation augmente, car seul le motif entre crochet (Figure III) est répété. La DGEBA est généralement utilisée sous forme liquide à température ambiante, ce qui implique un indice moyen de polymérisation inférieur à 1 [12]. Dans les formulations du commerce, cet indice peut varier de 0 à 1,2 [14].

Afin de former un réseau tridimensionnel thermodurcissable, il est nécessaire d'utiliser un durcisseur réagissant avec le prépolymère époxy. Ces prépolymères ont la particularité de pouvoir réagir avec de nombreux types de groupes fonctionnels (amines, anhydrides, isocyanates, phénols, etc...). Les réactions avec les amines sont les plus courantes. Ces amines sont divisées en plusieurs classes : les amines aliphatiques, cycloaliphatiques, aromatiques et les polyamino-amides [10, 12, 15, 16]. Ces classes se distinguent les unes des autres par leur fonctionnalité et par leur nature chimique.

B. Mécanisme de réticulation époxy/amine

Le mécanisme réactionnel de réticulation entre un durcisseur de type amine et une résine époxyde a été largement étudié au cours des dernières décennies [17-26]. Ces différentes études permettent de proposer les mécanismes suivants (Figure IV) :

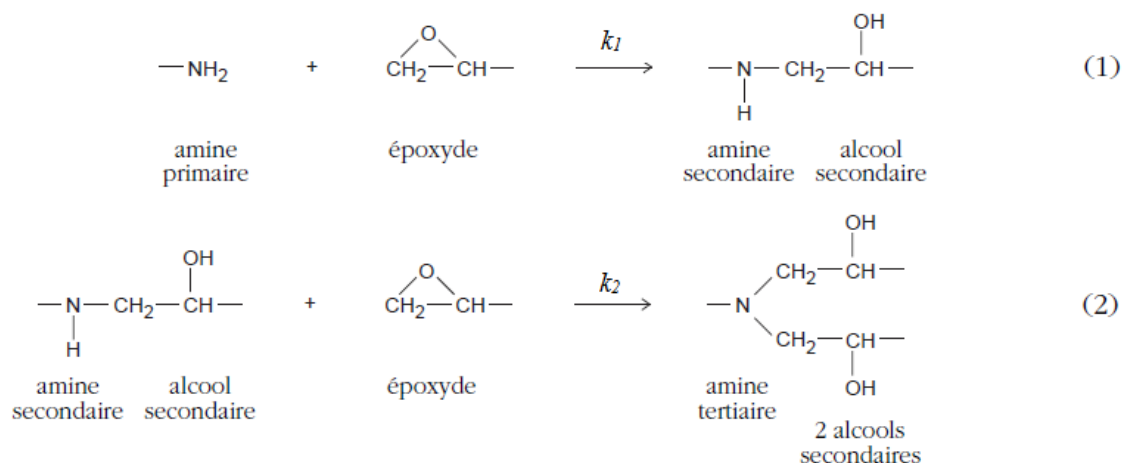


Figure IV: Mécanismes de réaction de réticulation [12]

- La réaction d'un groupe époxyde avec une amine primaire produit une amine secondaire et un alcool secondaire (Figure IV-(1)),
- L'amine secondaire réagit avec un groupe époxyde, produisant une amine tertiaire et deux alcools secondaires (Figure IV-(2)).

Lors de ces deux réactions, il y a compétition entre deux mécanismes [11]. Le premier mécanisme est une réaction catalytique (catalyse par des groupes hydroxyle initialement présents dans le prépolymère époxy et par ceux générés lors de la réaction de réticulation). Cette réaction favorise l'addition nucléophile de l'amine sur un cycle époxy, accélérant ainsi la réaction amine-époxy. Le second mécanisme est une réaction non-catalytique.

De façon générale, nous pouvons observer une augmentation de la vitesse de réaction amine-époxy dans les premiers temps de la réticulation, car la réaction entre un groupe époxy et un hydrogène du groupe amine produit des groupes hydroxyle. La réaction époxy-amine est alors décrite comme auto-catalytique [26].

Lors de la réticulation amine-époxy, il peut se produire une réaction d'éthérification entre l'époxy et un groupe hydroxyle sous certaines conditions, appelée communément homopolymérisation [12] (Figure V) :

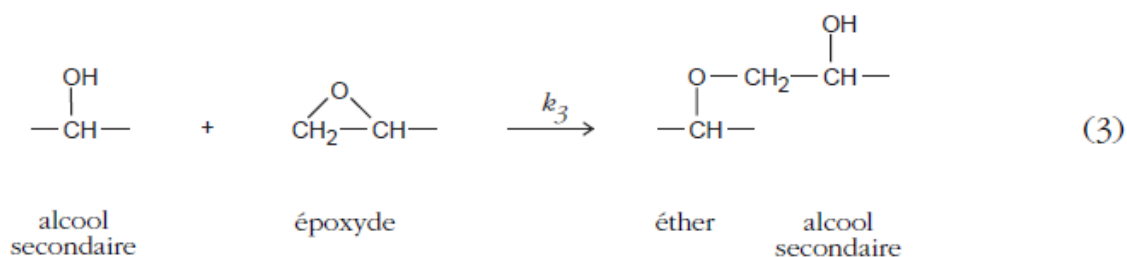


Figure V : Réaction d'homopolymérisation d'un groupe époxy [12]

Cette réaction est catalysée par les amines tertiaires formées par la réaction (2), et par des groupes hydroxyle [22]. Néanmoins, cette réaction d'éthérification est considérée comme négligeable en l'absence de catalyseur, du fait de l'encombrement stérique des amines tertiaires [11, 12]. Pour la plupart des systèmes époxy-amine, les constantes de réaction époxy-amine (réactions (1) et (2)) sont beaucoup plus élevées que celles de l'éthérification (réaction (3)), et normalement, la réaction d'éthérification est observée seulement en présence d'un excès d'époxy [19, 27, 28]. Il est utile de noter que les constantes de réaction époxy-amine secondaire (réaction (2)) sont plus faibles que celles des réactions époxy-amine primaire à cause des encombrements stériques [19, 27, 29].

Finalement, nous pouvons penser que la réticulation de système époxy-amine est largement dominée par les réactions (1) et (2) [11, 12].

La présence d'un environnement humide complique la cinétique de réticulation de système époxy-amine [30, 31]. En effet, l'eau peut accélérer la réaction de polymérisation dans ces systèmes [32, 33].

C. Modifications structurales lors du processus de réticulation

Lors de la réticulation, les résines thermodurcissables (initialement linéaires) deviennent infusibles et insolubles. Le réseau résultant est tridimensionnel infini [12, 19, 21, 24, 27, 29, 30, 34-37]. Un schéma en deux dimensions représente les différentes étapes de réticulation (Figure VI) :

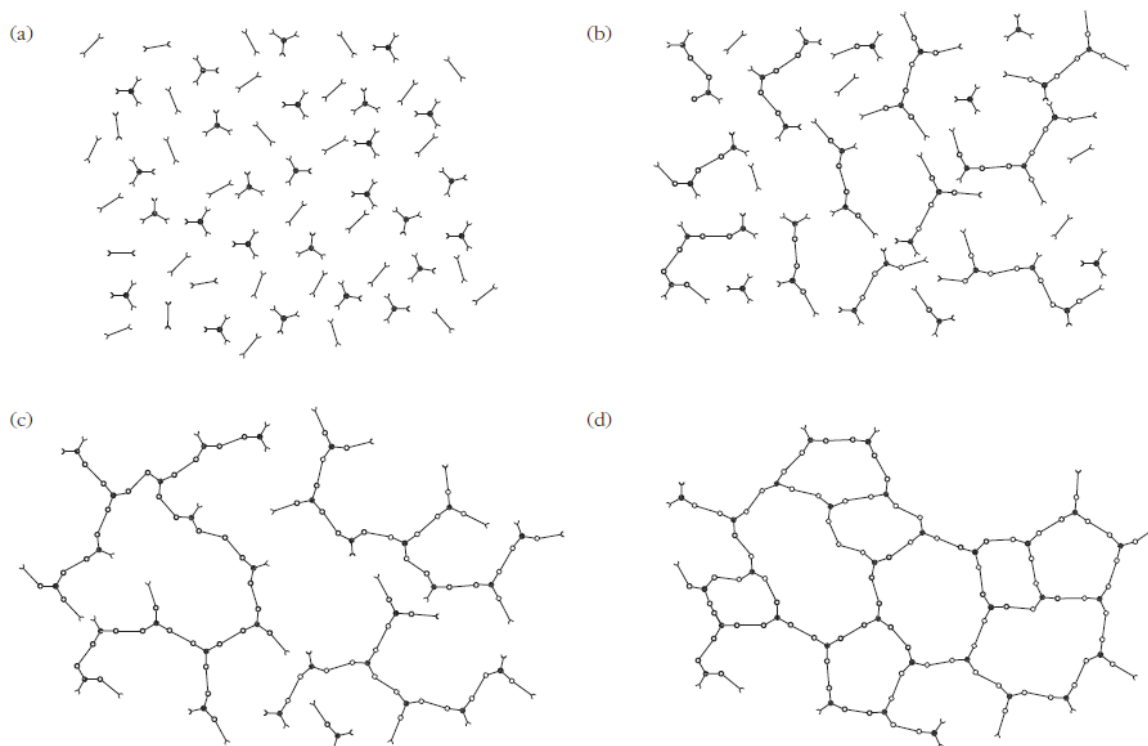


Figure VI : Schéma représentant les diverses étapes de réticulation [38] : composant n'ayant pas réagi (a), croissance linéaire et branchement des chaînes (b), formation d'un gel (c), produit complètement réticulé (d)

Le processus de réticulation implique des modifications structurales du matériau. Pour comprendre ces phénomènes, des diagrammes TTT (Temps Température Transformation) sont utilisés. Ceux-ci ont été développés par Gillham *et al.* [39], par analogie avec les métaux (Figure VII). Pour différentes températures de cuisson isotherme, les temps d'apparition des différents phénomènes sont mesurés [12].

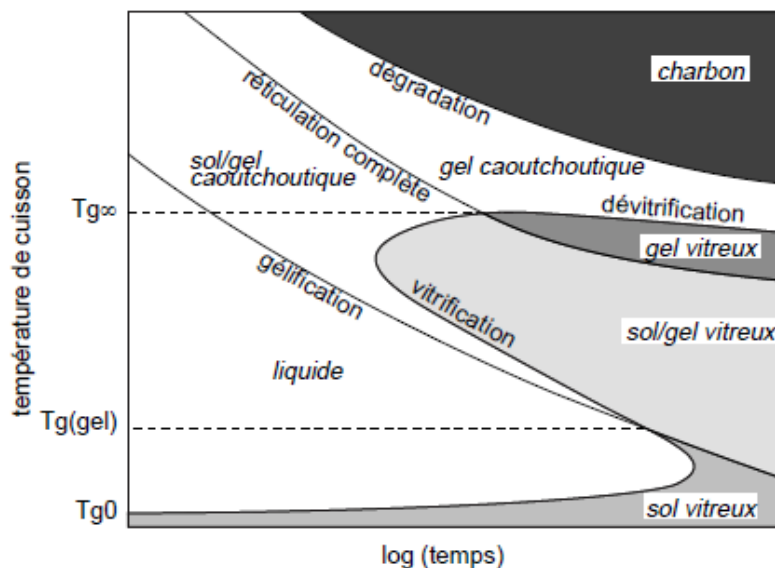


Figure VII : Diagramme TTT de polymère thermodurcissable [39]

Deux phénomènes sont prépondérants au cours de la réticulation : la gélification et la vitrification [12, 19].

- La gélification est une transformation irréversible d'un liquide visqueux en un gel viscoélastique. Avant cette gélification, le système est fusible et soluble. Après l'apparition de ce phénomène, il coexiste dans le système une fraction insoluble (fraction gel) et une fraction soluble (fraction sol). La gélification marque l'apparition d'un réseau macromoléculaire infini [12, 26], avec une viscosité devenant très rapidement infinie. A partir de cette étape, le polymère ne peut plus être mis en forme. Ce phénomène intervient pour un avancement de réaction défini (généralement compris entre 0,55 et 0,8 [40]), dépendant de la fonctionnalité, de la réactivité et de la proportion (stœchiométrie) des réactifs [11]. La gélification n'est pas un facteur limitant le processus de réticulation (la vitesse de réticulation reste inchangée).

- La vitrification est une transformation réversible d'un liquide visqueux ou d'un gel viscoélastique en un solide viscoélastique vitreux. Ce phénomène apparaît lorsque la température de transition vitreuse (T_g) du gel en croissance devient égale à la température de cuisson (T_c). En effet, la température de transition vitreuse augmente avec l'avancement de la réticulation [19, 21]. La vitrification est la conséquence de la diminution de mobilité des chaînes macromoléculaires sous l'effet de l'augmentation de masse molaire [12]. Par conséquent, la vitesse des réactions devient très lente, mais elle ne devient pas nulle [41]. Cette cinétique n'est plus contrôlée par la chimie du système mais par la diffusion des sites réactionnels [42]. Néanmoins, il est possible de dévitrifier le matériau pour permettre la poursuite de la réticulation en augmentant la température de cuisson (T_c) au-dessus de la température de transition vitreuse (T_g) du système.

Le cycle de cuisson possède une importance notable dans la conception de pièce en époxy-amine. En effet, lors de la confection de pièce de grands volumes, la masse qui entre en réaction joue un rôle essentiel [10, 43, 44]. Du fait que la réaction époxy-amine est exothermique et autocatalysée, les molécules cèdent leur chaleur de réaction aux molécules voisines au cours de la réticulation. Comme la température ne peut s'équilibrer instantanément et que la résine est mauvaise conductrice de la chaleur, il se produit un processus d'emballement qui a son maximum au centre de la pièce [12]. S'il y a un pic exothermique marqué, il peut y avoir apparition de tension interne, de fissures, etc... [10]. Pour éviter ce phénomène, il est nécessaire de définir une cuisson en plusieurs étapes : une gélification à température modérée, puis une augmentation par palier de la température de réticulation (idéalement, il faudrait suivre la courbe de vitrification du diagramme TTT (Figure VII)), et finalement une post-réticulation à température supérieure à T_g^∞ , la température de transition vitreuse du système totalement réticulé [12, 43].

D. Définition du système époxy-amine réticulé

1. Structure

Dans le cas d'un système stœchiométrique totalement réticulé sans réaction secondaire, un réseau idéal peut être représenté (par exemple un système DGEBA (n=0)/DDS) (Figure VIII). A chaque fois qu'un groupe amine (primaire ou secondaire) réagit avec un groupe époxy, il y a création d'une unité hydroxypropyléther [12]. Ces séquences sont responsables des mouvements moléculaires locaux, qui jouent un rôle primordial sur les propriétés des réseaux à l'état vitreux (cf. III.E de ce chapitre).

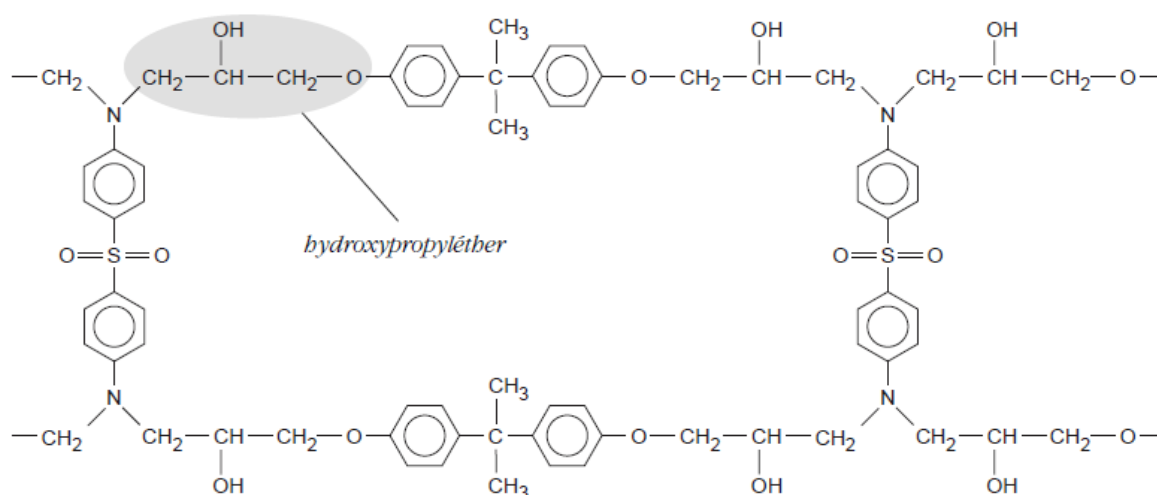


Figure VIII : Représentation schématique en deux dimension d'un réseau idéal [12]

Néanmoins, le concept de réseau idéal infini n'existe pas dans la réalité [12, 45]. Dans le cas d'un réseau entièrement construit (c'est-à-dire réticulé), avec une proportion stœchiométrique de réactifs purs et monodispersés, il y aura quand même une distribution de la taille des mailles, à cause du processus de réticulation (Figure VI). De plus, différentes imperfections peuvent être présentes dans le matériau [12, 46, 47] :

- une distribution de la taille des mailles, due à la distribution des masses molaires du prépolymère diépoxyde,
- des chaînes pendantes (inactives mécaniquement), dues à des extrémités de chaînes anormales sur des réactifs de base, ou à cause de l'excès d'un des constituants, ou dans le cas de systèmes catalysés,

- des petites boucles pendantes (inactives mécaniquement), dues à des réactions intramoléculaires (la probabilité de ces boucles dépend de leur stabilité thermodynamique),
- des nœuds de réticulation supplémentaires dus à la formation de liens éther dans le cas de mélanges catalysés, ou présentant un excès de groupes époxyde,
- une topographie non uniforme des réseaux (large distribution des tailles de maille, nœuds de réticulation de différentes connectivités), due à la statistique de réaction de réticulation.
- des nœuds physiques de réticulation (enchevêtrements), formés lors de la réticulation,

Ces imperfections seraient à l'origine d'une morphologie nodulaire des résines époxy d'après certains auteurs [45, 48-50], révélant des hétérogénéités spatiales de densité de réticulation. Les systèmes époxy pourraient être constitués de nodules de forte densité de réticulation noyés dans une matrice de plus faible densité de réticulation. La taille de ces nodules serait comprise entre 5 et 100nm et serait dépendante des conditions de réticulation telles que : la concentration en durcisseur [48, 51], le mélange de durcisseur[52], la cuisson [48, 51], ou l'agitation lors du mélange des réactifs [53]. Cette morphologie serait mise en évidence par microscopie électronique à transmission (MET) et à balayage (MEB), par attaque acide puis visualisation microscopique [52], par diffraction des rayons X à petit angle (DRX), par résonnance paramagnétique électronique, par résonnance magnétique nucléaire (RMN), et par spectroscopie mécanique [54, 55]. Néanmoins, cette morphologie reste très discutée par la plupart, car celle-ci ne serait qu'apparente et résulterait du mode de préparation [12, 46]. Il se pourrait que cette morphologie apparaisse lors du passage de la transition vitreuse au cours du refroidissement du matériau et soit la conséquence d'un « gel » de configuration particulière. Cette morphologie particulière pourrait alors être réversible et disparaître dès que la température dépasserait de nouveau la température de transition vitreuse [12].

2. Densité de réticulation

La densité de réticulation est un paramètre important dans la définition de la microstructure de système époxy-amine. La densité de réticulation représente la concentration en nœuds de réticulation par unité de volume (I.3) ou de masse (I.4) [56-58] :

$$x' = \frac{N}{V} \quad (\text{en mol.m}^{-3}) \quad (\text{I.3})$$

$$x = \frac{N}{M} \quad (\text{en mol.kg}^{-1}) \quad (\text{I.4})$$

avec N le nombre de nœuds réticulation, V le volume considéré, M la masse considérée.

Il est possible de considérer le nombre de chaînes élastiquement actives du réseau par unité de masse (relation (I.5)) ou par unité de volume (relation (I.6)) :

$$\nu = \frac{1}{M_c} \quad (\text{en mol.kg}^{-1}) \quad (\text{I.5})$$

$$\nu' = \frac{\rho}{M_c} \quad (\text{en mol.m}^{-3}) \quad (\text{I.6})$$

avec M_c la masse molaire moyenne entre nœuds de réticulation, et ρ la masse volumique.

ν est relié à la densité de réticulation par la relation (I.7) [57] :

$$\nu = \frac{x \cdot f}{2} \quad (\text{I.7})$$

avec f la fonctionnalité des nœuds

Pour pouvoir appréhender cette densité de réticulation, il est nécessaire de définir une unité constitutive du réseau (UCR), qui nous donnent des renseignements à l'échelle moléculaire (nature et concentration en groupements chimiques) et à l'échelle macromoléculaire (dimension des mailles du réseau) [57]. Pour cela, l'UCR doit obéir à plusieurs conditions :

- elle doit refléter exactement la stœchiométrie et la fonctionnalité des monomères de départ,
- elle doit pouvoir construire un réseau infini par association d'UCR identiques sans apport de tout autre élément structural.

Pour cela, l'UCR comporte toujours un nombre pair de jonctions, la moitié (jonction femelle) complémentaire de l'autre moitié (jonction mâle) (Figure IX).

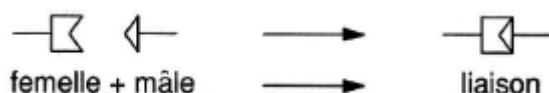


Figure IX : Définition des jonctions [57]

Les jonctions mâle-mâle et femelle-femelle sont interdites. Un exemple d'UCR est donnée Figure X dans le cas d'un réseau diépoxyde et diamine primaire :

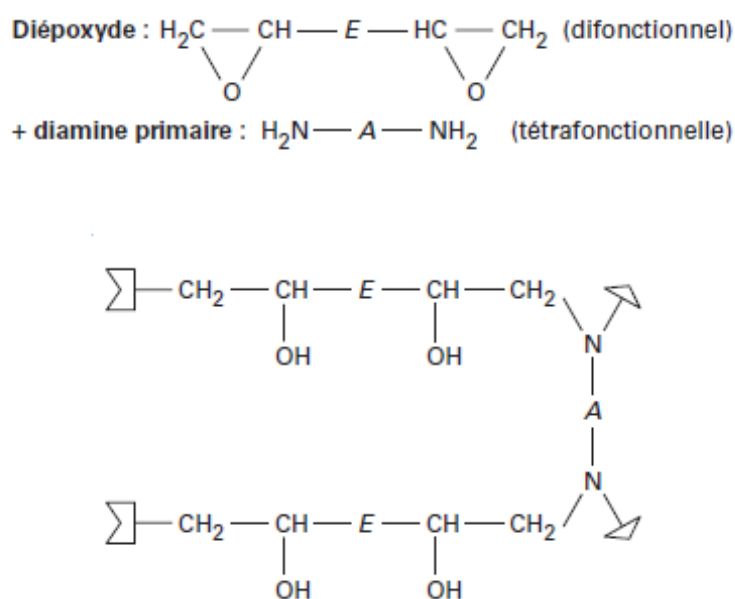


Figure X : Représentation de l'UCR d'un système époxy-amine [57]

A partir de la définition de ces UCR, nous pouvons calculer la masse molaire de ces derniers tel que $M = \sum_i^{UCR} M_i$, avec M_i la masse molaire du groupement i . Ainsi, nous pouvons déterminer à la fois la densité de réticulation (relation (I.3) et (I.4)), et le nombre de chaînes élastiquement actives ν .

D'un point de vue expérimental, nous pouvons déterminer ces paramètres grâce à la théorie de l'élasticité caoutchoutique [57-61]. Pour cela, le système considéré doit répondre à certaines conditions [56, 57] :

- la distance bout à bout des sous-chaines doit obéir à une distribution statistique gaussienne et non perturbée par la réticulation, et les sous-chaines être suffisamment longue pour leur attribuer des calculs statistiques,
- être stable pendant les essais de caractérisation (pas de dégradation, de post-réticulation, etc...),
- les chaines doivent être dynamiquement flexibles, autrement dit il faut des essais au-dessus de la température de transition vitreuse.
- les chaines n'ont pas d'orientation privilégiée au repos.

Cette théorie met en relation le module de cisaillement G avec la masse molaire moyenne entre nœuds de réticulation M_c à partir de la relation de Flory [40], ce qui donne la relation suivante [59, 60] :

$$G = A \langle \alpha^2 \rangle \frac{\rho RT}{M_c} = \phi \frac{\rho RT}{M_c} \quad (1.8)$$

avec A le facteur de front, $\langle \alpha^2 \rangle$ le facteur de dilatation, ρ la masse volumique, et R la constante des gaz parfaits. Le paramètre $\phi = A \langle \alpha^2 \rangle$ est aussi appelé facteur de front par de nombreux auteurs [12, 57, 60].

Bien que les réseaux époxy/amine ne présentent pas ce caractère idéal (caractère non-gaussien et limite d'extensibilité des courtes chaines) [12], l'expérience montre que cette théorie permet de déterminer des valeurs de masse molaire moyenne entre nœuds de réticulation étonnamment proche des valeurs théoriques, pour des valeurs de température de $T_g + 30$ K ou $T_g + 50$ K [57], ou encore à $T_g + 45$ K [55, 60].

La relation entre le module de cisaillement et le module élastique est exprimée par [58] :

$$E = 2(1 + \nu)G \quad (1.9)$$

Dans le cas de matériaux polymères, le coefficient de Poisson ν est très proche de 0,5, par conséquent, nous pouvons écrire $E = 3G$ [59]. La relation (I.8) peut alors s'écrire avec le module d'élasticité tel que :

$$E = \phi \frac{3\rho RT}{M_c} \quad (I.10)$$

Pour des réseaux avec des valeurs de $M_c < 1000$ g/mol [60, 62], ou pour des systèmes stœchiométriques entièrement construits [12], le paramètre ϕ peut être considéré égal à 1.

Le Tableau I donne quelques valeurs de M_c calculées à partir de la théorie de l'élasticité caoutchoutique [60] :

Tableau I : Valeurs de M_c calculées à partir de la théorie de l'élasticité caoutchoutique [60].

Système (DGEBA/DDS)	Module en tension à T_g+45 K (MPa)	Masse volumique (kg/m ³)	M_c théorique (g/mol)	M_c expérimental (g/mol)
Epon 828/DDS	36	1232	504	453
Epon 1001F/DDS	13,6	1204	1110	994
Epon 1002F/DDS	10,1	1200	1470	1302
Epon 1004F/DDS	7,19	1196	1840	1789
Epon 1007F/DDS	3,16	1187	3890	3966

Une bonne adéquation entre M_c théorique et expérimentale est observée.

3. Fraction de volume libre

La fraction de volume libre est un second paramètre important permettant de caractériser expérimentalement la microstructure de système époxy-amine. Elle représente le rapport entre le volume libre et le volume total du système considéré. Le volume libre se décrit comme étant le volume non occupé par le réseau macromoléculaire, c'est-à-dire le volume total moins le volume occupé par les chaînes macromoléculaires. Ce volume occupé inclut à la fois le volume des molécules représentées par leurs rayons de Van der Waals, et le volume associé aux mouvements vibrationnels de ces molécules [63].

Cette fraction de volume libre peut être reliée aux coefficients visco-élastiques intrinsèques du polymère (C_1 et C_2) par la relation de Doolittle. Ces derniers sont obtenus grâce à l'équivalence temps température de la loi William-Landel-Ferry (Loi WLF) [59, 64]. Cette loi est exprimée par la relation :

$$\log a_T = \log \left(\frac{\tau}{\tau_g} \right) = \frac{-C_1(T - T_g)}{C_2 + (T - T_g)} \quad (I.11)$$

où a_T est le facteur de déplacement

Des valeurs dites « universelles » de C_1 et C_2 ont été estimées à 17,44 et 51,6°C respectivement [59]. Néanmoins, Ferry dit qu'il est évident que la variation de la nature d'un polymère à un autre est trop importante pour permettre de prendre en compte ces valeurs « universelles », sauf en cas d'absence de données spécifiques [59].

Le paramètre C_1 est relié à la fraction de volume libre f_0 de la résine par la relation (I.12):

$$C_1 = \frac{B}{2,303 \times f_0} \quad (I.12)$$

avec B représentant un coefficient proche de 1 [59].

Le paramètre C_2 est quant à lui relié au coefficient d'expansion thermique du volume libre α_f (relation (I.13)) [59] :

$$C_2 = \frac{f_0}{\alpha_f} \quad (I.13)$$

Les paramètres C_1 , C_2 , ainsi que la fraction de volume libre f_0 et le coefficient d'expansion thermique du volume libre de certains systèmes époxy-amine sont présentés Tableau II :

Tableau II : Paramètres viscoélastiques, fraction de volume libre, coefficient d'expansion thermique du volume libre et masse molaire entre nœuds de réticulation de quelques systèmes époxy-amine

Système	Amine/époxy	C_1^g	C_2^g (°C)	$f_g * 10^2$	$\alpha_f * 10^3$	M_c (g.mol ⁻¹)	Réf
DGEBA/DDM	1 : 1	10,9	34,8	3,98	1,15	330	[65]
DGEBA/DDM	1 : 1	10,7	36,4	4,06	1,12	-	[66]
DGEBA/DDM/ <u>AN</u>	1 : 1	9,5	25,6	4,57	1,79	1145	[65]
DGEBA/HMDA	1 : 1	11,0	41,5	3,95	0,95	430	[65]
DGEBA/HMDA/ <u>HA</u>	1 : 1	9,9	34,4	4,39	1,28	1160	[65]
DGEBA/IPD	1 : 1	12,5	52,8	3,47	0,66	-	[66]
DGEBA/IPD/ <u>TMCA</u>	1 : 1	9,2	41,9	4,72	1,13	-	[66]
DGEBA/mPDA	1 : 1	25,5	-	1,7	-	-	[49]

Cukierman *et al.* [55, 65] ont constaté que la fraction de volume libre dépend surtout de la densité de réticulation du système. Le coefficient d'expansion thermique est relié à la fois à la flexibilité des chaînes, mais aussi à la densité de réticulation.

E. Propriétés physico-chimiques et mécaniques à l'état non vieilli

Les propriétés physico-chimiques et mécaniques des systèmes polymère influent sur leur durabilité, telle que la résistance aux sollicitations mécaniques, la résistance aux agents extérieurs (agents chimiques, UV), l'effet barrière (perméabilité, solubilité, cinétique de diffusion).

1. Température de transition vitreuse

Les polymères amorphes se présentent sous deux états fondamentaux : l'état vitreux et l'état caoutchoutique [67]. Le passage entre ces deux états correspond à la transition vitreuse. C'est un phénomène important qui conditionne le comportement physique des polymères en fonction de la température [68], donc sa mise en œuvre ainsi que son domaine d'application. En effet, toutes ses propriétés physiques (volume spécifique, viscosité, modules dynamiques, conductibilité et chaleur spécifique, indice de réfraction optique, ...) subissent des modifications importantes au voisinage de la transition vitreuse. La température pour laquelle l'évolution de ces propriétés est la plus nette est appelée température de transition vitreuse T_g [67].

La transition vitreuse se traduit par la mise en mouvements des segments de chaînes [67]. En effet, en dessous de la T_g , la cohésion du matériau est assurée par des liaisons chimiques (nœuds de réticulation et liaisons covalentes), mais aussi par des interactions physiques (liaisons de Van der Waals, liaisons hydrogène). Lors du passage de la T_g , une partie de ces interactions physiques sont rompues (grâce à l'apport suffisant d'énergie calorifique), et donc une plus grande mobilité du réseau est enregistrée [2, 13].

Dans la littérature concernant les systèmes époxy-amine, cette température de transition vitreuse est déterminée par une multitude de techniques de caractérisation :

- par DSC [20, 69, 70],
- par DMA [71],
- par spectroscopie d'impédance électrochimique [72, 73],
- par RMN [71],
- par méthode Cantilever (mesure de contraintes) [74].

De nombreuses études se sont intéressées aux relations entre la microstructure et l'évolution de la T_g [65, 75-77]. Plusieurs relations ont été établies :

- La T_g d'un réseau époxy-amine est dépendante du rapport amine/époxy, et cette T_g est maximale pour un rapport stœchiométrique 1 : 1 [30, 55, 69, 70, 78].
- La T_g diminue avec la diminution de la densité de réticulation [55, 76, 77, 79],
- La T_g diminue avec l'augmentation de la flexibilité du réseau [55, 77],

2. Températures de relaxations secondaires

Les transitions secondaires (se manifestant à l'état solide) sont associées à des possibilités de mouvements moléculaires locaux (relaxation secondaire). Ces mouvements moléculaires locaux affectent la réponse viscoélastique du matériau, mais aussi les propriétés mécaniques ou la diffusion de solvants [12]. Ces transitions secondaires sont étudiées depuis de nombreuses années, le plus souvent par spectrométrie mécanique (DMA, pendule de torsion,...) [55, 80-83]. Dès 1967, Dammont et Kwei [80] ont mis en évidence l'existence d'une transition γ vers -125°C , et d'une transition β vers -60°C dans le système époxy-amine.

La relaxation γ est observée uniquement lorsque le prépolymère est un diglycidylether de diol aliphatique renfermant au moins deux groupes méthylène successifs [82, 84], ou lorsque le durcisseur est une amine aliphatique $NH_2 - (CH_2)_n - NH_2$ d'indice n supérieur ou égal à 4 [82]. La relaxation γ est par conséquent liée aux mouvements de rotation de ces unités aliphatiques particulièrement flexibles autour de l'axe de la chaîne (Figure XI) [12]. Cette attribution a été confirmée sans ambiguïté par RMN du solide par Eustache [85].

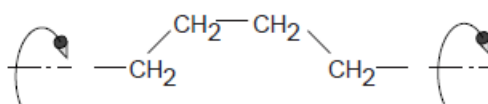


Figure XI : Mouvement de rotation d'une unité aliphatique [12]

La relaxation β a été attribuée par couplage entre la spectrométrie mécanique et la RMN du solide aux mouvements de vilebrequin des séquences hydroxypropyléther formées lors de la réticulation entre les amines et les époxyde (Figure XII) [85].

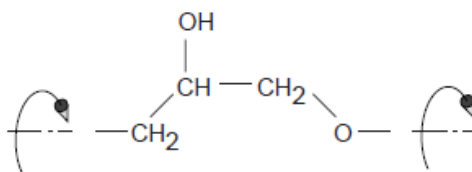


Figure XII : Mouvement de rotation d'une unité hydroxypropyléther [12]

La structure en réseau des résines époxy impliquent des effets de coopération de ces mouvements (Figure XII) [55, 65]. La transition β n'est affectée ni par le changement d'agent de réticulation, ni par le changement de structure chimique du diépoxyde [55].

La relaxation β apparait à plus haute température que la relaxation γ car le groupe hydroxyle latéral entraîne une augmentation de l'énergie nécessaire à l'initiation des mouvements de rotation [12].

3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Plusieurs auteurs ont caractérisé des systèmes époxy-amine grâce à la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier [11, 26, 86-88]. Un exemple de spectre IRTF de systèmes époxy-amine répandus (DGEBA/DDM et DGEBA/TETA) est présenté Figure XIII :

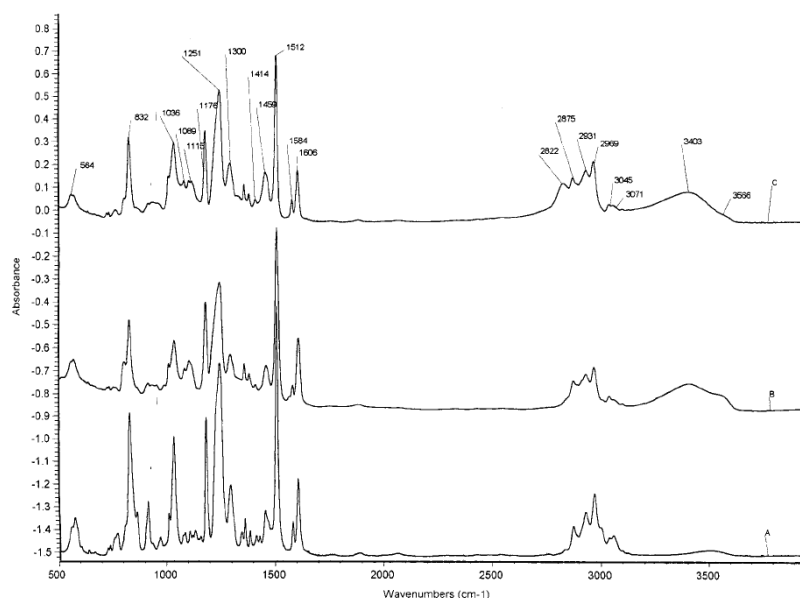


Figure XIII : Spectre IRTF de prépolymère DGEBA (A), de système DGEBA/DDM (B), et DGEBA/TETA (C) [86]

Cette technique a permis à plusieurs chercheurs [86-88] d'étudier les liaisons hydrogène dans les réseaux époxy-amine. Ces études proposent l'existence d'un grand nombre de ces liaisons dans les réseaux, qui persiste au-dessus de la T_g jusqu'au point de décomposition thermique. Bellenger *et al.* [87] et Williams *et al.* [88] montrent que la bande d'absorption des hydroxyles non liés (ν_{O-H}) à environ 3600 cm^{-1} est gênée par la présence d'une bande large des hydroxyles liés ($\nu_{O-H...}$) à $3600\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$, attribuée à la formation de liaison hydrogène.

Selon Soles *et al.* [89], il existerait au moins trois types de liaisons hydrogène intrinsèques dans les résines époxy souples (Figure XIV).

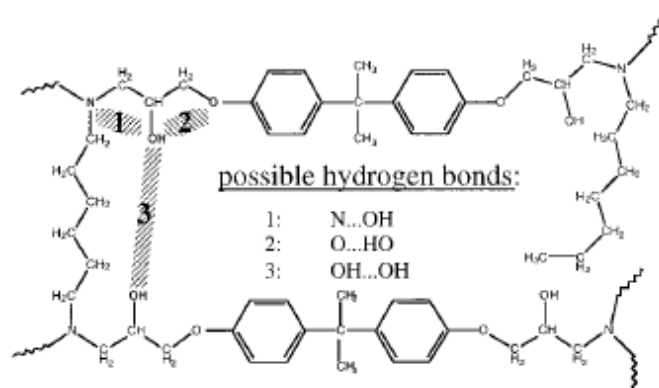


Figure XIV : Schéma présentant trois types de liaisons hydrogène intrinsèques [89]

- Le premier type est la liaison intramoléculaire entre une amine tertiaire d'un nœud de réticulation et un groupe hydroxyle de l'unité hydroxypropyléther (N...HO). Ce type de liaison devrait être le plus fort si l'interaction acide-base est seulement considérée.
- le second type est la liaison intramoléculaire entre l'hydrogène d'un groupe hydroxyle de l'unité hydroxypropyléther et l'éther de cette même unité (O...HO).
- Le troisième type est la liaison entre un hydroxyle d'une unité hydroxypropyléther et l'hydroxyle d'une autre unité.

Bellenger *et al.* [87] confirment la présence de ces liaisons intramoléculaires, et ajoutent l'existence de liaisons hydrogène intermoléculaires analogues (Figure XV).

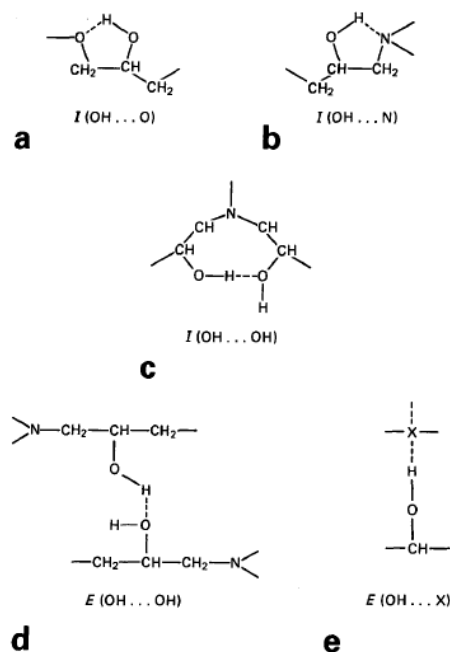


Figure XV : Liaisons hydrogène intramoléculaire (I) et intermoléculaire (E) possible au sein d'un réseau époxy-amine (X= atome électronégatif) [87]

Par ailleurs, Bellenger *et al.* [87] mettent en évidence une influence de la conformation des unités proches des nœuds de réticulation sur la création de liaisons hydrogène intramoléculaires (Figure XVI). Si l'on considère la conformation la plus favorable (Figure XVI-(a)), il y a création de liaisons hydrogène intramoléculaires (N...HO). Au fur et à mesure de la réticulation, la mobilité segmentaire diminue, permettant l'apparition d'une seconde conformation (Figure XVI-(b)), qui empêche la formation de liaisons hydrogène intramoléculaires (N...OH), tout en favorisant la formation de liaisons intramoléculaires (OH...HO) (Figure XVI-(c)).

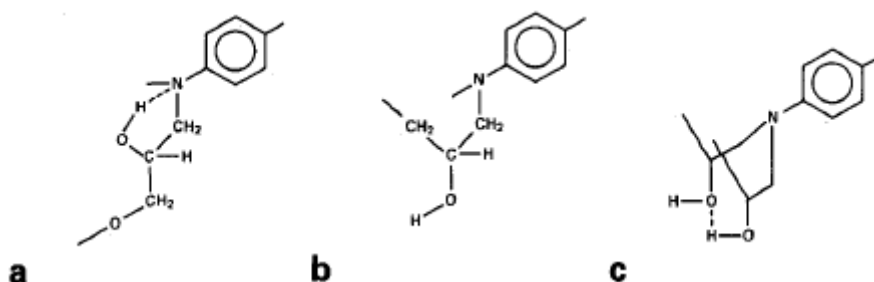


Figure XVI : Conformations possibles autour d'un nœud de réticulation : conformation permettant la liaison hydrogène intramoléculaire (N...HO) (a), conformation empêchant la formation de la liaison (b), conformation permettant la formation de liaison hydrogène intramoléculaire (OH...HO) (c) [87]

Les liaisons hydrogène intramoléculaires conditionnent les propriétés physiques et mécaniques du matériau, ainsi que l'absorption d'eau dans le système [87].

4. Propriétés mécaniques

a) Comportement macroscopique

La microstructure du réseau macromoléculaire a un impact direct sur les propriétés mécaniques du matériau correspondant à ce réseau. La relaxation β semble influencer certaines propriétés mécaniques telles que la ténacité, la résilience ou le module d'Young (ou de conservation) [90-92]. Les mouvements moléculaires impliqués dans cette relaxation joueraient un rôle d'absorbeur d'énergie lors des processus d'impact à température ambiante [93]. Néanmoins, compte tenu de la diversité de microstructures rencontrée et de la dépendance de cette microstructure avec la présence de la relaxation β , plusieurs mécanismes expliquant cette relation structure-propriétés sont proposés :

- perte d'interaction entre des segments du réseau [51, 94],
- mouvements des unités diphenylpropane [95, 96],
- vibrations des unités hydroxypropyléther dans les systèmes époxy-amine [95, 96],
- mouvement des nœuds de réticulation [95, 97].

D'après Caux *et al.* [98], les mouvements moléculaires mis en jeu dans la relaxation β possèdent un rôle dans la déformation plastique. De plus, la diminution de la densité de réticulation (par ajout d'un extenseur de maille) entraîne une diminution de la contrainte au seuil de plasticité à température ambiante [81, 98]. Cela veut donc dire, en première approche, que des réseaux plus lâches ont une plus grande facilité à se déformer plastiquement.

Concernant le module d'Young (ou d'élasticité), les valeurs de celui-ci sont en relation avec les forces intermoléculaires présentes dans le matériau [58, 99]. D'autre part, certains auteurs [65, 77, 78] observent un effet important de la relaxation β (température et intensité) sur le module de conservation et sur le module d'Young à température ambiante. Ces modules semblent diminuer avec l'augmentation de la densité de réticulation en raison de l'augmentation de l'amplitude du pic de relaxation pour les réseaux plus densément réticulés. Néanmoins, les valeurs de module d'Young restent globalement proches les unes des autres pour des systèmes époxy stœchiométriques (Tableau III).

Tableau III : Modules d'Young de plusieurs systèmes époxy stœchiométriques

Système	Module d'Young (MPa)	Référence
DGEBA/3DCM	2700	[100]
DGEBA/DDM	2440	[101]
DGEBA/IPD	3200	[102]
DGEBA/IPD	2750	[103]
DGEBA/TETA	1700	[22]
DGEBA/TETA	2420	[78]
DGEBA/DETA	2550	[78]

b) Comportement visco-élasto-plastique

L'étude du comportement visco-élasto-plastique est primordiale dans la compréhension des effets de la contrainte mécanique sur la dégradation des matériaux polymères. Ces matériaux enregistrent trois types de comportements mécaniques lorsqu'il sont soumis à une sollicitation extérieure [67]. Ces trois types de comportements correspondent à trois domaines mécaniques, déterminés par des essais de charge-décharge-recouvrance :

- le domaine élastique (E), correspondant à des très faibles niveaux de contrainte et de déformation appliqués, où le polymère recouvre instantanément ses propriétés mécaniques après annulation de la sollicitation,
- le domaine visco-élastique (VE), correspondant à des déformations un peu plus importantes. Les déformations visco-élastiques sont dépendantes du temps, et le polymère met un certain temps avant de recouvrir totalement ses propriétés mécaniques après annulation de la sollicitation extérieure,
- le domaine visco-plastique, correspondant à de forts taux de déformation, correspondant à des changements irréversibles des propriétés mécaniques du matériau.

Du point de vue moléculaire, ces trois domaines correspondent à des comportements spécifiques du réseau polymère. D'après Ehrenstein et Montagne [67], le domaine élastique correspond à une modification instantanée des distances interatomiques et à des distorsions des angles de valence entre les liaisons chimiques fortes. Le domaine visco-élastique correspond à des réarrangements moléculaires au sein du matériau, dépendant du temps. Le domaine visco-plastique correspond à des mouvements réduits des chaînes les unes par rapport aux autres, et correspond à des décalages de leurs centres de gravité. De plus, le domaine visco-plastique est le siège de rupture de liaisons dans le réseau macromoléculaire [104].

Fredj *et al.* [2, 104] ont étudié le comportement E-VE-VP pour deux types de peintures différentes à base époxy. Leurs résultats montrent que la microstructure et la composition du polymère influent sur l'étendue des domaines E-VE-VP (Figure XVII).

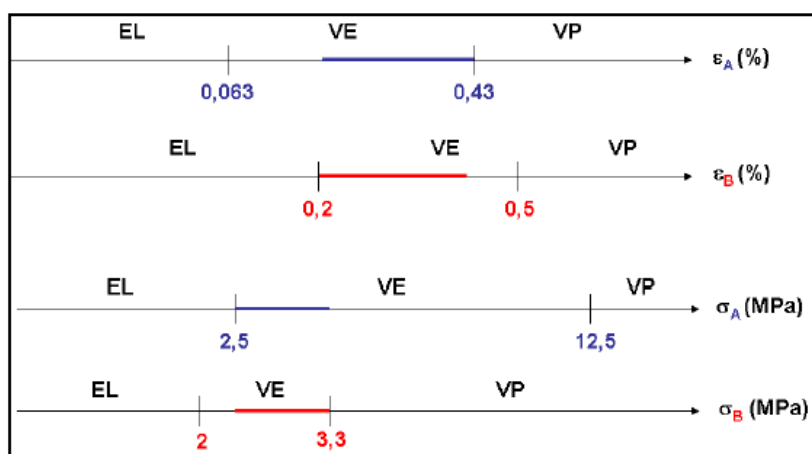


Figure XVII : Domaines E-VE-VP de deux peintures (A et B) à base époxy [2].

c) Volume d'activation

Le volume d'activation apparent V_a est un paramètre intéressant car il tient compte à la fois de la température et de l'état de contrainte du matériau. Il correspond au volume moyen dans lequel est inscrit une chaîne macromoléculaire lors d'un déplacement nécessaire à l'obtention d'une déformation plastique [105, 106]. Autrement dit, le volume d'activation représente le degré de liberté de mouvement d'une chaîne macromoléculaire.

Ce volume d'activation est issue de la théorie d'écoulement d'Eyring [107]. Cette théorie suppose que la déformation d'un polymère se traduit par des mouvements de chaines macromoléculaires ou de certaines parties de ces chaines, une fois que la barrière d'énergie potentielle, notée ΔG_a , a été franchie.

Cette approche considère la déformation plastique comme étant un écoulement visqueux activé par la température et par la contrainte induite par l'effort. Cet écoulement agit sur une unité rhéologique qui se déplace d'une position d'équilibre à une autre, sous l'effet de la sollicitation. La théorie d'Eyring ne fait aucune hypothèse sur la nature de l'unité rhéologique étudiée, et est essentiellement phénoménologique. Elle ne fait pas de lien direct entre le processus de déformation et la nature de la chaine macromoléculaire, ni avec sa conformation [2]. Le taux de déformation permettant l'écoulement visqueux $\dot{\varepsilon}_v$ peut être défini par un ensemble de variable d'état et de paramètre propre au matériau [108], tel que (I.14) :

$$\dot{\varepsilon}_v = N \varepsilon_0 \nu_N \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{kT}\right) \quad (\text{I.14})$$

avec N le nombre de sites activés par le processus (le nombre de chaines macromoléculaires affectées), ε_0 la déformation moyenne des chaines macromoléculaires, ν_N la fréquence à laquelle s'effectue le passage de la barrière d'énergie ΔG_a , k la constante de Boltzmann et T la température. Cette barrière d'énergie ΔG_a peut être décrite en fonction de σ par (I.15) :

$$\Delta G_a(\sigma) \approx \Delta G_0 + \left. \frac{\partial \Delta G_a}{\partial \sigma} \right|_{(\sigma=0, T, \mu S)} \times \sigma \quad (\text{I.15})$$

Or la deuxième loi de la thermodynamique permet de définir le volume d'activation comme [108] :

$$V_a = - \left. \frac{\partial \Delta G_a}{\partial \sigma} \right|_{(\sigma=0, T, \mu S)} \quad (\text{I.16})$$

Par conséquent, la relation (I.15) devient :

$$\Delta G_a(\sigma) \approx \Delta G_0 - V_a \cdot \sigma \quad (\text{I.17})$$

Par suite, nous pouvons exprimer la relation (I.14) en fonction du volume d'activation comme :

$$\dot{\varepsilon}_v = N \varepsilon_0 \nu_N \exp\left(-\frac{(\Delta G_0 - V_a \sigma)}{kT}\right) = N \varepsilon_0 \nu_N \exp\left(-\frac{\Delta G_0}{kT}\right) \exp\left(\frac{V_a \sigma}{kT}\right) = \dot{\varepsilon}_0 \exp\left(\frac{V_a \sigma}{kT}\right) \quad (I.18)$$

$$\ln\left(\frac{\dot{\varepsilon}_v}{\dot{\varepsilon}_0}\right) = \frac{V_a \sigma}{kT} \quad (I.19)$$

En dérivant la relation (I.19) par rapport à σ , on obtient :

$$\left.\frac{\partial(\ln \dot{\varepsilon}_v)}{\partial \sigma}\right|_{T, \mu S} = \frac{V_a}{kT} \quad (I.20)$$

D'où :

$$V_a = kT \left.\frac{\partial(\ln \dot{\varepsilon}_v)}{\partial \sigma}\right|_{T, \mu S} \quad (I.21)$$

Pour déterminer ces volumes d'activation, des essais de relaxation de contraintes peuvent être réalisés. Dans ces conditions, une déformation ε imposée entraîne un taux de déformation $\dot{\varepsilon} = 0$. Ce taux de déformation peut être décomposé en deux contributions, l'une de nature élastique $\dot{\varepsilon}_{el}$ et l'autre de nature visqueuse $\dot{\varepsilon}_v$:

$$\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_{el} + \dot{\varepsilon}_v = \frac{\dot{\sigma}}{E} + \dot{\varepsilon}_v = 0 \quad \rightarrow \quad \dot{\varepsilon}_v = -\frac{\dot{\sigma}}{E} \quad (I.22)$$

avec $\dot{\sigma}$ la vitesse de contrainte, représentant la variation de contrainte par unité de temps, et E le module d'Young du système.

Plusieurs auteurs [2, 13, 109] ont observé une diminution de ces volumes d'activation avec l'augmentation de la déformation/contrainte. Ils expliquent ce phénomène par la chute du degré de liberté des chaînes macromoléculaires, du fait de leur étirement causé par l'application de déformations/contraintes.

IV. Vieillissement hygrothermique des résines époxy/amine

A. Mécanismes de diffusion de l'eau au sein du réseau

Les matériaux polymères, et plus particulièrement les revêtements époxy, sont sensibles à l'absorption d'eau. En effet, lorsque ces matériaux sont en contact direct avec un milieu aqueux, l'eau pénètre dans la structure macromoléculaire et modifie un certain nombre de propriétés physico-chimiques et mécaniques. Dans le cas de systèmes époxy/amine industriels, les quantités d'eau absorbée peuvent être comprises entre 1 et 6% en masse [79]. Le vieillissement hygrothermique implique plusieurs processus qui peuvent être séparés en deux types : le vieillissement physique (sans dégradation de la structure chimique du polymère) et le vieillissement chimique (hydrolyse de la structure : réaction de la structure avec l'eau créant des coupures de chaînes macromoléculaires). Nous allons nous intéresser uniquement au vieillissement hygrothermique physique, et plus précisément aux mécanismes de diffusion de l'eau dans la matrice polymère et aux interactions eau-polymère.

La diffusion d'eau dans une matrice polymère a historiquement été étudiée sous deux approches : l'approche volumique et l'approche interactionnelle [52, 110-112]. L'approche volumique s'intéresse à la diffusion de molécules d'eau à travers le volume libre disponible entre les chaînes macromoléculaires du système [45, 113-116]. Cette approche ne tient pas compte des interactions des molécules d'eau avec les groupements polaires du réseau [117]. L'approche interactionnelle quant à elle, tient compte de ces interactions avec le réseau macromoléculaire et semble être un complément nécessaire à l'approche volumique pour expliquer les phénomènes de diffusion de l'eau [45, 113-115, 118-121]. D'après Berens *et al.* [122], il y aurait compétition entre l'approche volumique et l'approche interactionnelle de la diffusion, dépendant de la structure considérée. En effet, pour une faible quantité d'amine, la diffusion par les volumes libres serait prépondérante, tandis que lorsque la quantité d'amine augmente, il y aurait prépondérance des interactions avec le réseau macromoléculaire.

Plusieurs auteurs [113, 123, 124] ont montré l'existence de molécules d'eau sous forme non liée au réseau polymère et sous forme liée à ce réseau. Le premier type d'eau est décrit comme « libre » et réside principalement dans les microcavités du polymère, cette eau possède une mobilité similaire à l'eau liquide [26]. D'après certains auteurs [115, 123, 125-130], plusieurs de ces molécules peuvent s'agglomérer les unes aux autres, formant ainsi des « clusters » (ou agrégats). Un argument en faveur de cette hypothèse est l'arrêt de l'évolution de la transition β du module dynamique, correspondant aux mouvements de chaînes latérales du réseau macromoléculaire, bien que le taux maximal d'eau dans le polymère ne soit pas encore atteint [11]. En effet, l'évolution de cette transition est conditionnée par les interactions avec l'eau, ce qui montre qu'elles seraient par conséquent peu nombreuses [45]. L'hypothèse de la formation de « clusters » est remise en question par Mijovic *et al.* [131], nous indiquant que des thermogrammes de DSC d'un polymère vieilli en immersion, refroidi puis réchauffé, ne présentent pas de pic endothermique à 0°C, correspondant à la fusion de l'eau. La présence de ces clusters serait dépendante du taux d'humidité dans le matériau. En effet, à faible taux d'humidité, l'eau serait dispersée dans la résine de façon homogène, tandis qu'à fort taux d'humidité, il y aurait formation de clusters [129, 132]. L'apparition de ces clusters expliquerait la déviation positive de la loi de Henry observée sur les isothermes de sorption, le début de la déviation marquant le début de l'apparition de ces clusters (cf. IV.B) [114, 126, 133-135].

Le deuxième type d'eau est dit « eau liée », signifiant que l'eau est reliée au réseau polymère par des liaisons de faible énergie. De nombreuses études se sont intéressées aux types de liaisons existant entre l'eau présente dans le réseau et le polymère. Ces liaisons sont des liaisons hydrogène entre des groupes polaires du polymère et l'eau diffusante d'après de nombreux auteurs [119, 136-140]. Fuller et Banks [71, 138] proposent les groupes hydroxyle issus de l'ouverture du cycle oxirane comme sites d'interaction eau/résine époxy, tandis que Morel *et al.* [141] proposent comme candidats les amines tertiaires. Pour Zhou et Lucas [119], il existerait deux types d'eau liée (déterminés par des essais de désorption). L'eau liée de type I (Figure XVIII-a) formant une seule liaison hydrogène avec un groupe polaire du polymère (facilement désorbable). Cette eau entrainerait une plastification du polymère. L'eau liée de type II (Figure XVIII-b) serait liée à deux groupes polaires du réseau macromoléculaire, créant des nœuds de réticulation physiques et contribuant par conséquent à une légère augmentation de la Tg du polymère.

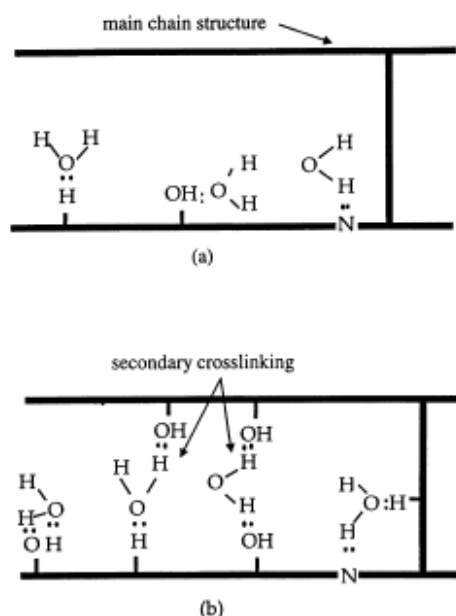


Figure XVIII : Deux types d'eau liée identifiée par Zhou et Lucas [119] : liaison de type I (a) et de type II (b)

Cependant, d'autres auteurs [138, 142-144] remettent en cause cette dualité mobile/immobile des molécules d'eau. Fuller *et al.* [138, 142] et Lawing *et al.* [145] utilisent la technique de spectroscopie RMN pour conclure à l'existence de molécules d'eau caractérisées par un état intermédiaire entre un état solide et un état liquide. Jelinski *et al.* [143, 144] arrivent à la même conclusion concernant la dualité mobile/immobile en expliquant que les molécules d'eau présentes au sein des réseaux polyépoxydes ne peuvent se déplacer de façon totalement libre. Elles effectueraient des bonds de site en site avec un temps moyen de résidence de l'ordre de 10^{-9} secondes. Ils réfutent l'existence d'eau libre et selon eux, la présence d'eau fortement liée serait peu probable.

D'après Bistac *et al.* [146], la nature des groupes chimiques (plus ou moins polaires) qui constitue un adhésif permet de rendre le polymère plus ou moins sensible aux solvants polaires, tels que l'eau. Cette idée est renforcée par les travaux de Soles *et al.* [89] qui expliquent que les sites polaires agissent comme des sites de piégeage de l'eau (Figure XIX) :

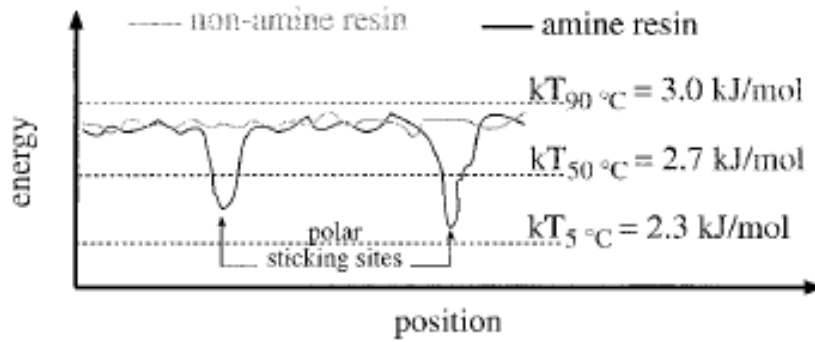


Figure XIX : Energie potentielle d'une molécule d'eau dans un réseau époxy [89]

Ding *et al.* [147] expliquent que la teneur massique à l'équilibre est majoritairement déterminée par la polarité des groupes des chaînes macromoléculaires. Plus la polarité est élevée, plus cette teneur est élevée. En revanche, plus la flexibilité du réseau est grande, plus cette teneur est faible. Plusieurs auteurs montrent que la nature et la quantité des groupements polaires au sein du réseau impliquent une relation linéaire entre l'hydrophilie du matériau et la teneur massique en eau lorsqu'il est à l'équilibre dans un milieu isotherme et à hygrométrie constante [118, 140, 141, 148, 149] (Equation (I.23)):

$$w_m = \frac{1800}{M} \sum_{i=1}^n a_i H_i \quad (I.23)$$

avec w_m la teneur massique en eau à l'équilibre, M la masse molaire de l'unité monomère, a_i le nombre de groupe i dans l'unité monomère et H_i la contribution molaire du groupe i vis-à-vis de la polarité.

Un classement des groupes chimiques selon leur contribution a été proposé par Van Krevelen [149]. Les groupes très peu polaires ont une contribution H très proche de 0 et sont les groupements hydrocarbonés ($-\text{CH}-$, $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_3$) et les cycles aromatiques. Les groupes modérément polaires tels que les groupes $-\text{O}-$, $\text{O}=\text{C}-$, $\text{O}=\text{C}-\text{O}-$, $-\text{C}\equiv\text{N}$ ont une contribution de 0,1 à 0,3. En dernier, les groupes polaires susceptibles de créer des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau présentent une contribution allant de 1 à 2. Ces groupes sont alors $\text{O}=\text{C}-\text{NH}-$, $\text{O}=\text{C}-\text{OH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}-$. Bien que ce comportement soit expérimentalement vérifié dans de très nombreux cas, l'hypothèse de base de cette relation (indépendance des contributions des différents groupes polaires) n'est pas toujours vérifiée d'après Verdu *et al.* [140]. En effet, dans le cas des résines époxy, des liaisons hydrogène intramoléculaires sont en

compétition avec les liaisons hydrogène eau-polymère, réduisant la quantité d'eau absorbée [45, 87, 115, 118]. Néanmoins, il est possible de contourner cette difficulté en considérant des unités élémentaires englobant les groupes polaires comprenant des liaisons intramoléculaires et l'on obtient des prédictions de qualité [141].

Diamant *et al.* [52] et Lau *et al.* [150] mettent en évidence une relation entre la masse molaire moyenne entre deux nœuds de réticulation (M_c) et la teneur massique à l'équilibre (W_m) : plus M_c est faible, plus W_m est élevé. Halary *et al.* [151] concluent que la teneur massique à l'équilibre augmente avec la densité de réticulation mais reste indépendante de la rigidité des mailles. Cette dépendance est exprimée par la relation empirique :

$$W_m = 1,47 + \frac{642}{M_c} \quad (I.24)$$

Toutefois, selon Lau *et al.* [150], ce n'est pas directement la masse molaire moyenne entre deux nœuds de réticulation qui gouverne la valeur de la teneur massique à l'équilibre, mais plutôt l'augmentation de la concentration en amine secondaire dans les réseaux avec une densité de réticulation plus élevée. Cela veut donc dire que les effets de polarité sont prépondérants par rapport à ceux liés à M_c .

Les conditions d'exposition jouent un rôle non négligeable sur l'absorption d'eau. L'influence de la température sur les teneurs massiques à l'équilibre des systèmes réticulés époxy/amine n'est que peu ou pas marquée [118]. En effet, entre 20°C et 100°C, la teneur massique W_m est indépendante de la température, ou légèrement décroissante [140]. En revanche, le milieu d'exposition a un rôle très important sur W_m . En effet, en milieu atmosphérique cette teneur massique à l'équilibre est une fonction croissante de l'humidité relative (HR), suivant une loi puissance [140, 152, 153] (Equation(I.25)) :

$$w_m = k.(HR)^n \quad (I.25)$$

Avec k une constante dépendante de la nature du polymère et de la température, et n un exposant voisin de 1 sauf dans le cas d'une démixtion [140].

En milieu liquide, la teneur massique est liée au potentiel chimique de l'eau. Par conséquent, cette teneur tend à diminuer avec l'augmentation de la concentration en soluté [154]. Il est à noter qu'en l'absence de complications lors de la diffusion (lixiviation, fissuration, etc...), la teneur massique à l'équilibre en milieu atmosphérique saturé est similaire à celle en immersion dans l'eau [140].

B. Modes de sorption

Le terme de sorption inclue tous les phénomènes d'adsorption, absorption, mais aussi les piégeages dans la microstructure et la formation d'agrégats [155]. Afin de prendre en compte tous ces phénomènes, plusieurs modes de sorption sont décrits dans la littérature. Ces modes de sorption caractéristiques traduisent les comportements de diffusion dans les polymères, et peuvent être classés parmi cinq grands types de diffusion : Henry, Langmuir, Dual mode, Flory-Huggins, BET [156]. Ces différents modes de sorption peuvent être déterminés par des isothermes de sorption (Figure XX).

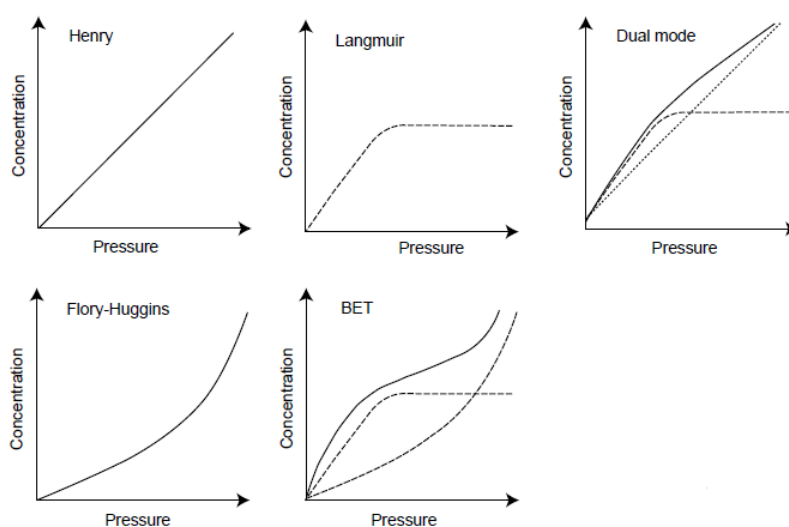


Figure XX : Principaux isothermes de sorption [156]

Le mode de sorption le plus simple est la loi d'Henry. Dans ce cas, l'espèce diffusante est considérée comme idéale et il existe une relation linéaire entre la concentration de cette espèce dans le système (C) et la pression partielle (p):

$$C = S.p \quad (I.26)$$

Avec S le coefficient de solubilité de l'espèce pénétrante, celui étant indépendant de la concentration pour une température donnée. Les cinétiques de diffusion sont gouvernées par les lois de Fick.

Le deuxième mode considéré est le mode de Langmuir [157]. Ce mode prend en considération le piégeage de molécules diffusantes dans des sites spécifiques du polymère (microvides, etc...). La concentration en molécules diffusantes (C_H) est donnée par :

$$C_H = \frac{C'_H \cdot b \cdot p}{1 + b \cdot p} \quad (I.27)$$

avec C'_H la constante de « saturation de vides » et b est la constante « d'affinité de vides ». Les cinétiques de diffusion sont déterminées par les lois de Carter-Kibler[158].

Le troisième mode est le « dual mode ». Il a été développé pour la première fois par Barrer *et al.* [159] pour la dépendance de la solubilité avec la concentration en solvant, dans les polymères vitreux. Il résulte de la combinaison de deux populations de molécules diffusantes : les molécules suivant la loi de Henry et les molécules suivant la loi de Langmuir. Néanmoins, ce mode est valide pour des pressions modérées en l'absence d'interaction forte entre polymère et espèce diffusante. De plus, ce mode ne peut décrire les phénomènes de sorption lorsqu'il y a présence de gonflement ou de plastification du réseau par les molécules diffusantes.

Le mode de Flory-Huggins [40] est utilisé dans le cas d'interactions « molécules diffusantes-molécules diffusantes » plus fortes que les interactions « polymère-molécules diffusantes », avec un coefficient de solubilité augmentant continuellement avec la pression. Deux interprétations physiques sont avancées : la plastification du polymère par les molécules diffusantes ou bien la formation d'agrégats. La relation entre fraction volumique ϕ_1 de l'espèce diffusante et l'activité a de celle-ci est donnée par :

$$\ln a = \ln \frac{p}{p_0} = \ln \phi_1 + (1 - \phi_1) + \chi(1 - \phi_1)^2 \quad (I.28)$$

avec χ le paramètre d'interaction enthalpique entre le polymère et l'espèce diffusante, et p_0 la pression de vapeur saturante.

Le dernier mode est le mode BET qui est défini par la combinaison du mode de Langmuir et du mode de Flory-Huggins. Ce mode est censé être représentatif de la sorption de l'eau par des polymères très hydrophiles [160, 161]. Nous pouvons décrire cette sorption en 3 étapes : en premier, les molécules d'eau sont fortement absorbées dans les sites polaires du polymère. Pour des activités modérées de l'eau, il y a présence de diffusion suivant une loi d'Henry. Finalement, lorsque l'activité de l'eau devient assez élevée dans le polymère, il y a formation d'agrégats.

C. Approche cinétique des phénomènes de diffusion

Ces différents modes de sorption impliquent plusieurs types de cinétiques de diffusion. Les deux grands modèles de diffusion rencontrés dans la littérature sont le modèle de Fick (et ses variantes) [162-166] , et le modèle de Carter-Kibler [158, 167, 168].

Le modèle de Carter-Kibler [158] est l'un des modèles non-fickiens pour décrire la diffusion de l'eau dans des matrices polymères. Il est relié au mode de sorption de type Langmuir (cf. IV.B). Ce modèle repose sur la définition de deux types de molécules d'eau [169] : une phase (noté n) libre et par conséquent mobile dans la matrice polymère, et une phase (noté N) liée par des interactions avec le réseau polymère, autrement dit, une phase qui se retrouve piégée réversiblement lors de la diffusion. Si l'on prend en compte les probabilités par unité de temps de piégeage (notée γ) de molécules libres, et de dépiégeage (notée β) de molécules liées, on peut réécrire la seconde loi de Fick (dans le cas d'une diffusion à 1 dimension) en intégrant ces deux paramètres :

$$\frac{\delta n}{\delta t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} - \frac{\delta N}{\delta t} \quad (I.29)$$

$$\frac{\delta N}{\delta t} = \gamma n - \beta N \quad (I.30)$$

avec D le coefficient de diffusion. Lorsque β tend vers l'infini, nous retrouvons la loi de Fick.

Ce modèle se traduit par des courbes présentant une prise en eau initiale en fonction du temps, suivie d'une stabilisation (ou pseudo-palier), puis d'une reprise en eau avant une stabilisation finale.

Néanmoins, le modèle le plus utilisé reste le modèle de Fick [170], car c'est le plus simple et il décrit relativement bien le comportement diffusif des matériaux [168, 171]. Cependant, des études montrent des déviations par rapport à ce modèle [130, 131, 155, 172]. Ces anomalies de diffusion seraient dues à des réseaux figés dans un état hors équilibre dans le domaine vitreux [130]. Plusieurs interprétations sur les causes de ces anomalies sont avancées, comme par exemple un coefficient de diffusion dépendant du temps ou de la concentration [130, 155], la présence de cluster d'eau [133], de phénomènes de relaxation du réseau afin notamment de dissiper les contraintes de gonflement dues à l'absorption d'eau [122, 173], ou bien des diffusions fickiennes se produisant en parallèle (notion de matériaux biphasés) [163-165].

Quelle que soit l'approche cinétique choisie, la cinétique de diffusion est dépendante de plusieurs paramètres physico-chimiques et environnementaux, dont certains sont présentés ci-dessous :

- Le coefficient de diffusion augmente avec la température [121],
- Plus le système enregistre une plastification élevée, plus la diffusivité diminue [118],
- La diffusivité diminue avec l'hydrophilie du système : la résistance des liaisons hydrogène ralentit la diffusion de l'eau [118],
- La diffusivité diminue avec la diminution du volume libre [174],
- Le coefficient de diffusion est plus élevé pour des réseaux possédant peu ou pas de liaisons hydrogène [140].

La cinétique de diffusion, et plus précisément le coefficient de diffusion obéit à la loi d'Arrhenius [58, 155], telle que :

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{H_D}{RT}\right) \quad (I.31)$$

avec D_0 l'index de perméabilité et H_D l'enthalpie de diffusion. Dans la plupart des cas, l'enthalpie de diffusion est du même ordre de grandeur que l'opposée de l'enthalpie de solubilité, avec des valeurs comprises entre 20 et 70 kJ/mol [58]. Ces valeurs varient suivant le système étudié (Tableau IV):

Tableau IV : Enthalpie de diffusion de plusieurs systèmes époxy

Système	Enthalpie de Diffusion (kJ/mol)	Référence
DGEBA/Dicyandiamide	78 ± 5	[175]
DGEBA/Triamine	37	[176]
DGEBA/TETA	55	[177]
DGEBA/Diamine	47 ± 4	[178]
DGEBA/Dicyandiamide	44 ± 4	[178]
TGDDM/DDS	34	[153]
TGDDM/DDS	11	[179]
DGEBA/ETHA	17	[121]
Peinture époxy-polyamide/amine	62	[180]
Peinture époxy/polyamine	71	[180]

D. Modifications structurales lors de la prise en eau

1. Plastification

La plastification est un phénomène qui apparaît lorsque des molécules d'eau s'insèrent dans le réseau macromoléculaire et détruisent des liaisons secondaires (liaisons de Van der Waals, liaisons hydrogène,...) entre les groupes polaires des chaînes macromoléculaires voisines, afin de créer ces liaisons entre elles et les sites polaires [140, 163, 181, 182] (Figure XXI). Les polymères les plus hydrophiles, comme les polyamides et les polyépoxydes, sont très sensibles à ce phénomène [140].

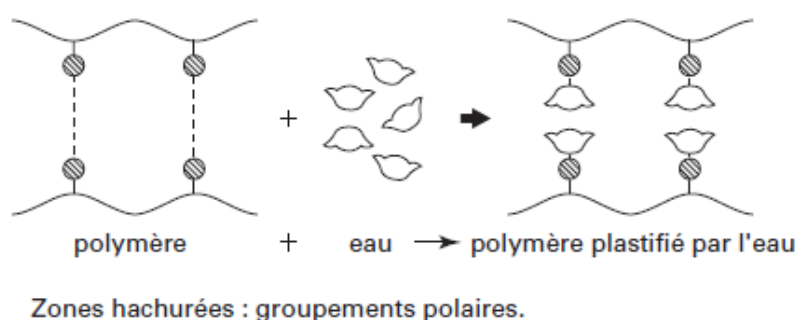


Figure XXI : Effet de la plastification dans un réseau macromoléculaire [140]

Etant donné que la cohésion mécanique du réseau et les propriétés qui en découlent sont assurées par les liaisons secondaires présentes dans le réseau, leur destruction par les molécules d'eau entraîne une augmentation de la mobilité des chaînes ou des segments de chaînes macromoléculaires. Cette mobilité va affecter les propriétés physico-chimiques et

mécaniques du polymère [113, 175, 183, 184]. Les évolutions mécaniques seront discutées dans le paragraphe suivant.

La plastification entraîne des diminutions de température de transition vitreuse du matériau au cours du vieillissement [114, 118, 126, 185, 186]. Ces diminutions peuvent atteindre 30 à 40°C pour des systèmes absorbant 2 à 3% d'eau, et même jusqu'à 80°C pour des systèmes absorbant plus de 6% d'eau [113, 140, 148]. La plastification par l'eau dépend uniquement de la quantité d'eau absorbée [185, 187], et est d'autant plus importante que la T_g du polymère sec est élevée [185].

Ce phénomène peut être théoriquement prédit à partir de plusieurs approches :

- Loi des mélanges [188-190],
- Principe d'additivité des volumes libres [113, 115, 177],
- Concept d'entropie configurationnelle [136].

L'approche par la loi des mélanges reste l'approche la plus simple et décrit assez bien le phénomène de diminution de la T_g . Cette évolution obéit à la loi empirique de Gordon-Taylor [189, 190], de la forme :

$$\frac{1}{T_g} = \frac{f_{eau}}{T_{g_{eau}}} + \frac{f_{polymère}}{T_{g_{polymère,sec}}} \quad (I.32)$$

où f_{eau} , $f_{polymère}$ sont respectivement la fraction massique de l'eau et du polymère, et $T_{g_{eau}}$, $T_{g_{polymère,sec}}$ sont respectivement la T_g de l'eau et la T_g de polymère à l'état initial sec. Plusieurs auteurs [191, 192] ont mis en évidence l'existence d'une T_g de l'eau, cette T_g fait désormais l'objet d'un consensus pour une valeur aux alentours de 134K.

2. Evolution des propriétés mécaniques

La présence d'eau dans la microstructure entraîne des évolutions de propriétés mécaniques. Dans la plupart des études, une diminution du module d'Young et du module de cisaillement est observée, ainsi qu'une diminution de contrainte à la limite d'élasticité et de contrainte à rupture [13, 126, 140, 175, 183, 184, 193-195]. Suivant les systèmes étudiés, la déformation à rupture augmente, stagne ou diminue [177, 196, 197]. Concernant la

transition β , plusieurs auteurs montrent une évolution de l'intensité et de la température de cette transition [55, 131, 193].

Les travaux de Fredj *et al.* [2, 105], dans le cadre de peintures époxy commerciales montrent que les contraintes et les déformations limites entre les domaines élastique/visco-élastique et visco-élastique/visco-plastique augmentent avec la durée d'immersion (Figure XXII).

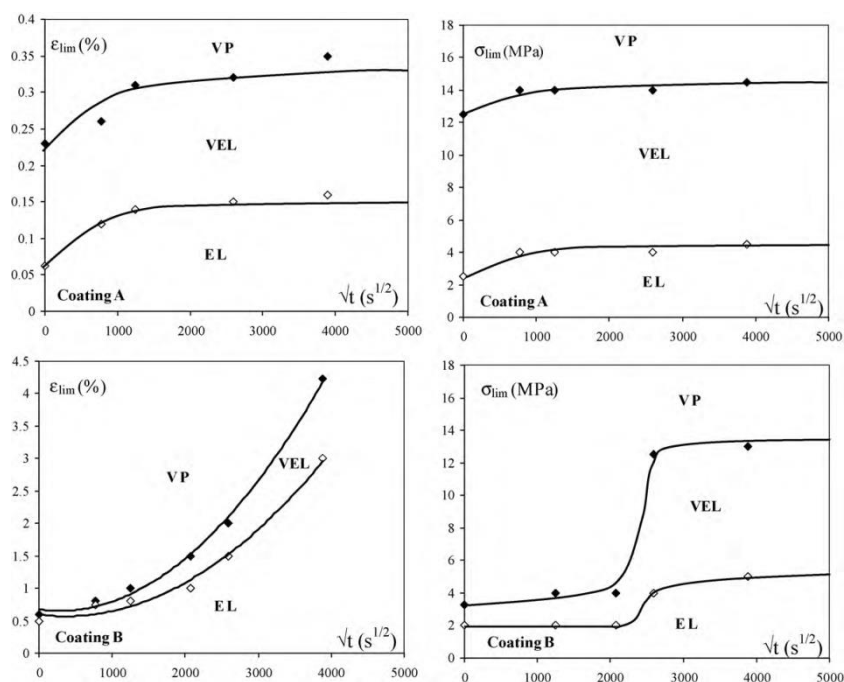


Figure XXII : Evolution des contraintes et des déformations limites des domaines E/VE et VE/VP pour deux peintures commerciales A et B en fonction de la durée d'immersion [105]

3. Gonflement

Le gonflement est un phénomène qui apparaît lorsque qu'un solvant (ex : l'eau) pénètre dans un polymère. Le volume du solvant tend à s'ajouter à celui du polymère, provoquant une croissance dimensionnelle du système [185] (Figure XXIII).

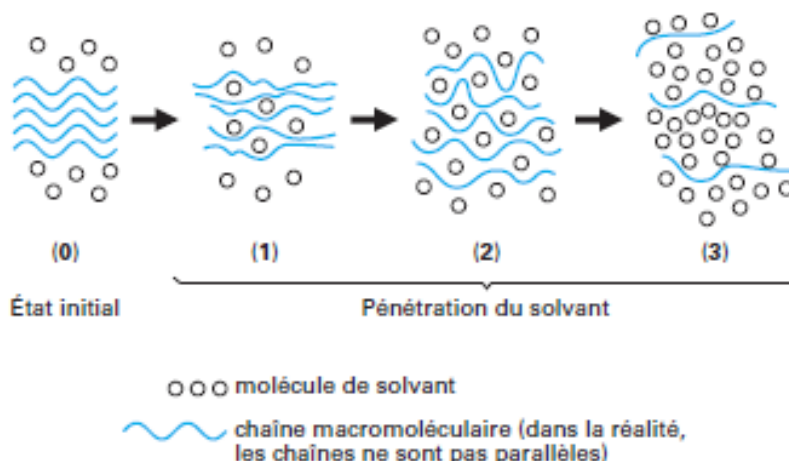


Figure XXIII : Schéma décrivant le gonflement dû à la pénétration d'un solvant dans un polymère [185]

Si le polymère initialement à l'état vitreux reste à l'état vitreux à l'état saturé (cas typique de l'eau dans des matériaux peu solubles), on peut écrire [185] :

$$V = V_p + V_s + \Delta V \quad (I.33)$$

avec V le volume du mélange, V_p le volume du polymère initial, V_s le volume du solvant, et ΔV la variation de volume liée à l'interaction polymère-solvant (négatif si contraction, positif si dilatation).

Le gonflement est généralement attribué à des ruptures de liaisons hydrogène intermoléculaires à cause des molécules d'eau [113]. D'après les travaux de Zhou *et al.* [119], les molécules d'eau liées de type I (une seule liaison hydrogène avec le réseau) sont les seules à être responsable du gonflement. Plusieurs travaux [113, 198, 199] montrent que les molécules d'eau qui occupent le volume libre du matériau ne contribuent pas au gonflement.

V. Caractérisation des propriétés barrières des peintures par des méthodes électrochimiques

Les qualités protectrices contre la corrosion d'une peinture sont le fruit de mécanismes complexes mettant en jeu plusieurs facteurs, comme les propriétés diélectriques, l'adhésion au substrat, l'absorption d'eau et d'oxygène, d'ions, etc...[200].

Cependant, la stabilité d'une peinture anticorrosion est principalement dépendante de l'absorption d'eau et d'agent corrosifs. En effet, l'eau influe sur la pénétration de l'oxygène et des agents corrosifs, ce qui entraîne une migration de ces composés à l'interface substrat/peinture. Cela peut entraîner une perte d'adhérence et des boursouflures (causées par des contraintes internes et/ou la diminution des interactions substrat/peinture), mais aussi créer des phénomènes de corrosion du substrat [2, 13, 201].

A. La spectroscopie d'impédance électrochimique

Traditionnellement, le suivi de prise en eau d'un revêtement est effectué par méthode gravimétrique. Cependant, cette méthode reste applicable uniquement au film libre de peinture et non au revêtement déposé sur substrat [200, 202]. Par conséquent, la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) permet de suivre le vieillissement hygrothermique de revêtements déposés sur des substrats. Cette méthode permet de mesurer la quantité d'eau dans le système de façon précise, même en présence de phénomènes de lixiviation [105, 203]. De plus, elle permet d'étudier les phénomènes à l'interface revêtement/substrat, tout en étant une technique sensible et non destructive [204]. Le principe de cette méthode est détaillé dans l'annexe (I.E).

L'interprétation des phénomènes se fait *via* une modélisation des données expérimentales à partir de circuits électriques équivalents (notée CEE) contenant des éléments électriques simples [2, 13] :

- des résistances (R),
- des capacités (condensateurs plan) (C),
- des éléments à phase constante (CPE),
- des éléments de Warburg, représentatifs de phénomènes de diffusion.

Il est judicieux de noter que la constitution d'un circuit électrique équivalent seul ne permet pas de modéliser de façon intégrale le comportement de l'interface par impédance, mais constitue seulement une représentation des résultats avec un nombre d'éléments réduits [72]. Cette modélisation ne présente d'intérêt que si chaque élément intégré dans la modélisation correspond à un phénomène physico-chimique existant [2].

Cette modélisation permet de déterminer les capacités du revêtement étudié, ce qui permet de déterminer des fractions volumiques d'eau absorbée dans le système, en utilisant la relation de Brasher et Kingsbury [205]. Cette relation s'appuie sur le fait que la constante diélectrique de l'eau (environ 80) est beaucoup plus élevée que celle des peintures (environ 4). Ainsi, de petites quantités d'eau absorbée par le système permettront l'augmentation importante des propriétés diélectriques de l'ensemble du système et de sa capacité [2, 206].

La relation entre la constante diélectrique du système et la capacité est donnée par la relation (I.34) :

$$C_f = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{S}{d} \quad (I.34)$$

avec C_f la capacité du revêtement
 ε_0 la permittivité du vide ($8,85 \times 10^{-14}$ F.cm⁻¹)
 ε_r la constante diélectrique relative du revêtement
 d l'épaisseur du revêtement (cm)
 S la surface exposée par le revêtement (cm²)

Grâce à la relation empirique de Brasher et Kingsbury (I.35) [205], la fraction volumique d'eau χ_v peut être déterminée à partir de l'évolution de la capacité du revêtement :

$$\chi_v(\%) = 100 \times \frac{\log\left(\frac{C_f^t}{C_f^0}\right)}{\log(\varepsilon_w(T))} \quad (I.35)$$

avec C_f^0 et C_f^t les capacités du revêtement initial sec et au temps t
 ε_w la constante diélectrique relative de l'eau (fonction de la température)

Dans le cas idéal, l'utilisation de cette relation doit supposer une diffusion homogène dans le polymère, accompagnée d'absence d'interaction entre le solvant et le polymère, et d'absence de gonflement dans le revêtement [205]. Dans des conditions réelles d'étude, ces hypothèses ne sont pas strictement respectées. En effet, la distribution en eau n'est pas uniforme dans le matériau, à cause du gradient de concentration permettant le phénomène de diffusion de se produire ; la constante diélectrique de l'eau dans le revêtement évolue de façon sensible à cause des interactions polymère-eau ; l'épaisseur du revêtement peut varier au cours du vieillissement, bien qu'il soit considéré négligeable dans les premiers temps de la diffusion pour de faible prise en eau [72]. Néanmoins, de nombreuses études mettent en évidence une bonne corrélation entre cette loi et les mesures gravimétriques [207-209].

B. Effet de la microstructure et de la température de vieillissement

Lors d'un vieillissement hygrothermique, la température joue un rôle non négligeable dans les phénomènes de diffusion à travers un revêtement. Plusieurs études ont permis de mettre en évidence ce rôle.

Li *et al.* [210] montrent, à partir de donnée de SIE, que la quantité d'eau absorbée par le système augmente avec l'augmentation de la température. Ils en concluent que les propriétés barrière sont plus faibles à plus haute température. Cette dépendance à la température est confirmée par les travaux de Fredj *et al.* [2, 180] concernant des peintures à base époxy (Figure XXIV).

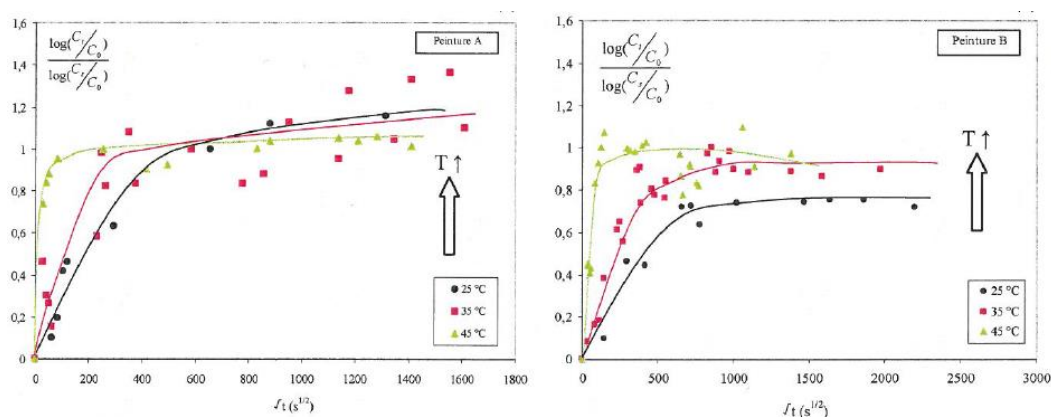


Figure XXIV : Effet de la température sur la prise en eau de peinture à base époxy [2]

Une étude de Bierwagen *et al.* [211] montre que des cycles de montée en température suivis de refroidissements permettent de déterminer la fraction d'eau réversiblement absorbée par le revêtement. Néanmoins, il faut rester vigilant concernant les gammes de température utilisées, pour éviter que celles-ci n'influencent la chimie du polymère [212].

C. Effet d'une sollicitation mécanique

De nombreuses pièces déjà revêtues par une peinture sont soumises à différentes sollicitations au cours de leurs mise en œuvre (découpe, pliage, perforage, etc..) ou pendant leur utilisation. Cela est à l'origine de nouvelles contraintes qui peuvent altérer de manière significative les propriétés anti-corrosion du revêtement organique (réduction d'épaisseur, perte d'adhésion polymère/substrat) [213, 214]. Dans le cas de revêtements industriels, la présence de défauts (cloque, perte d'adhésion, changement de couleur, etc..) sont évalués par simple observation optique ou par essais mécaniques. Cependant, ces méthodes ne peuvent pas détecter les défauts à l'échelle microscopique, qui affectent pourtant les propriétés barrière des peintures. C'est pourquoi il est nécessaire d'utiliser la microscopie électronique et la SIE [2, 13]. Cette étude doit se faire avec la modélisation des effets de sollicitation mécanique sur la cinétique de diffusion de l'eau dans le revêtement, comme cela a été réalisé récemment [209, 215].

Dans la littérature, les travaux traitant de l'influence de la sollicitation mécanique sur la dégradation de revêtement organique sont divisés généralement en deux types : l'effet d'une sollicitation irréversible (domaine plastique), et d'une sollicitation réversible (domaine visco-élastique ou élastique linéaire).

1. Cas d'une sollicitation irréversible

Pour étudier l'influence d'une déformation plastique sur les propriétés barrières des peintures, deux modes de déformations sont souvent étudiés : la déformation uniaxiale [213, 214, 216, 217], et la déformation biaxiale [218-220].

Afin de comprendre le comportement d'un système polymère/métal, il est intéressant d'étudier le comportement d'un métal nu sous sollicitation mécanique. Dans le cas d'un acier doux nu sous déformation uniaxiale croissante, les travaux de

Zhang *et al.* [217] mettent en évidence la formation de bandes de Lüders (augmentant la rugosité), qui deviennent de plus en plus prononcées et profondes pour des déformations plastiques plus importantes (Figure XXV).

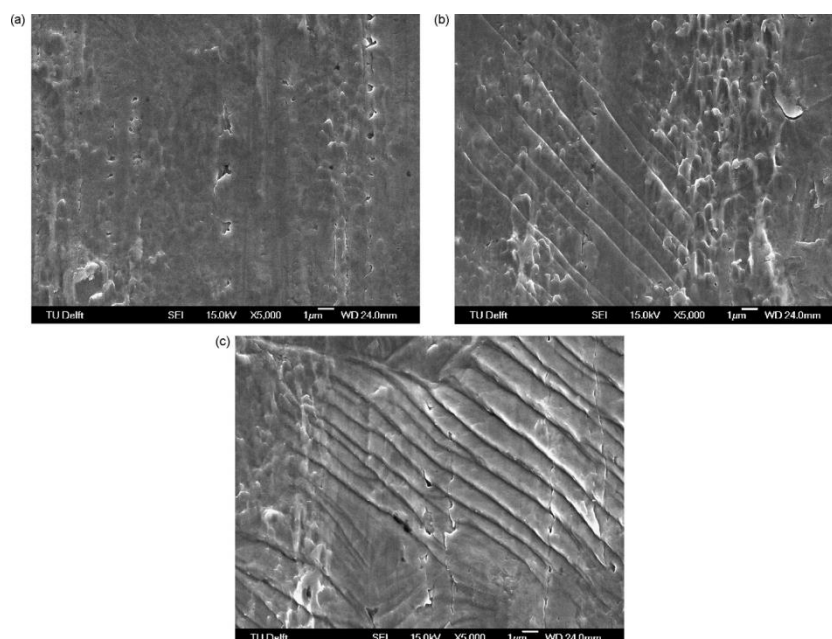


Figure XXV : Images MEB d'un acier doux déformé à 5% (a), 10% (b), et 25% (c) [217]

D'après ces auteurs, les bandes de Lüders peuvent être à l'origine des perturbations de la surface du revêtement observé par MEB. L'absorption d'eau serait donc facilitée par l'apparition des vagues sur la surface du revêtement, entraînant une diminution des propriétés barrière. Ces conclusions sont confirmées par les travaux de Basto *et al.* [214], qui montrent que l'apparition de bande de Lüders a un impact direct et néfaste sur le comportement à l'interface revêtement/substrat. Lors de l'application de la déformation plastique, il apparaît des craquelures rectilignes et perpendiculaires au sens de traction, qui augmentent avec la déformation. Une autre étude de Bastos *et al.* [213] observe le comportement d'un système polyuréthane/primaire polyester/acier sous traction uniaxiale par SIE. La diminution du module d'impédance à basse fréquence montre que la traction uniaxiale augmente la cinétique de dégradation des propriétés barrière du revêtement (Figure XXVI). Cette diminution des propriétés barrière sous l'effet d'une sollicitation est observable par l'augmentation de la capacité du film polymère et la diminution de la résistance [213, 216].

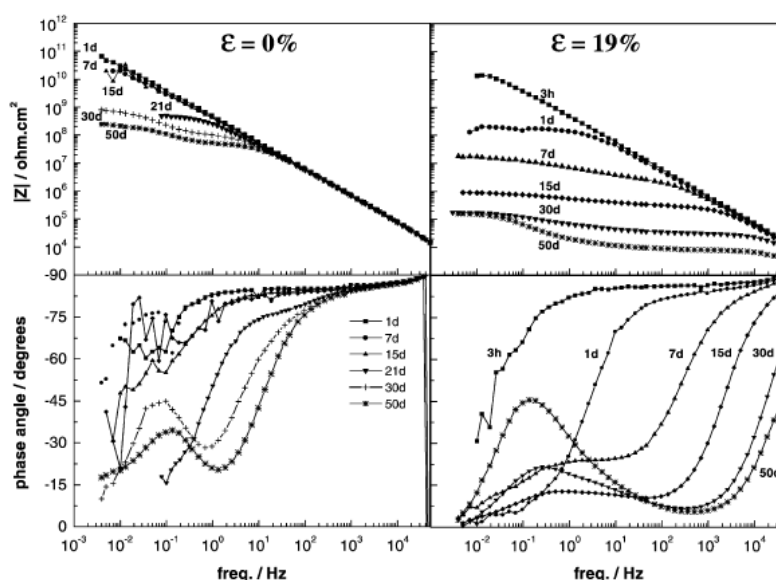


Figure XXVI : Diagramme de Bode d'un échantillon immergé dans une solution saline sans et avec déformation [213]

Concernant l'application de sollicitations biaxiales, celles-ci sont réalisées *via* des essais d'emboutissage [218-220] afin de comprendre les phénomènes de dégradation de revêtements sous ces types de sollicitation. De façon analogue aux sollicitations uniaxiales, les analyses SIE montrent une dégradation plus importante pour des taux de déformation plus importants. Cette sollicitation conduit à une diffusion plus facile de l'eau et des ions à cause de la présence de cloques dans le revêtement.

2. Cas d'une sollicitation réversible

Certaines études se sont concentrées sur le vieillissement hygrothermique de système revêtement/substrat sous sollicitation réversible, pour éviter la prépondérance de phénomènes irréversibles présents dans le domaine plastique. Miszczyk *et al.* [221] ont choisi d'effectuer des chargements mécaniques cycliques sur un système topcoat polyuréthane/primaire époxy/acier en immersion dans une solution NaCl 3%. Les sollicitations sont effectuées dans le domaine visco-élastique et le vieillissement est suivi par SIE. Ces travaux montrent que les chargements cycliques impliquent une dégradation de l'adhésion inter-couche du revêtement.

D'autres travaux [2, 13, 209, 222] s'intéressent au vieillissement hygrothermique de peintures sous contraintes mécaniques visco-élastiques fixes. L'étude de Fredj *et al.* [2, 222] sur des peintures commerciales marines montre que la prise en eau est un phénomène diffusionnel thermiquement activé, qui est dépendant de l'état de contrainte du matériau. Néanmoins, cet état de contrainte peut engendrer des effets antagonistes sur le phénomène de diffusion (Figure XXVII). Pour expliquer cela, une interprétation thermodynamique a été proposée. Celle-ci fait intervenir des réarrangements de chaînes macromoléculaires, affectant à la fois le nombre de chemins diffusionnels possibles pour une molécule d'eau, et la barrière d'énergie associée à ce déplacement. La deuxième conclusion de ces travaux est la nette dépendance de ces deux mécanismes avec la nature de la peinture. Compte-tenu de la complexité de la structure des deux peintures (formulation commerciale multiphasique), il n'a pas été possible de proposer une interprétation physique de ces résultats.

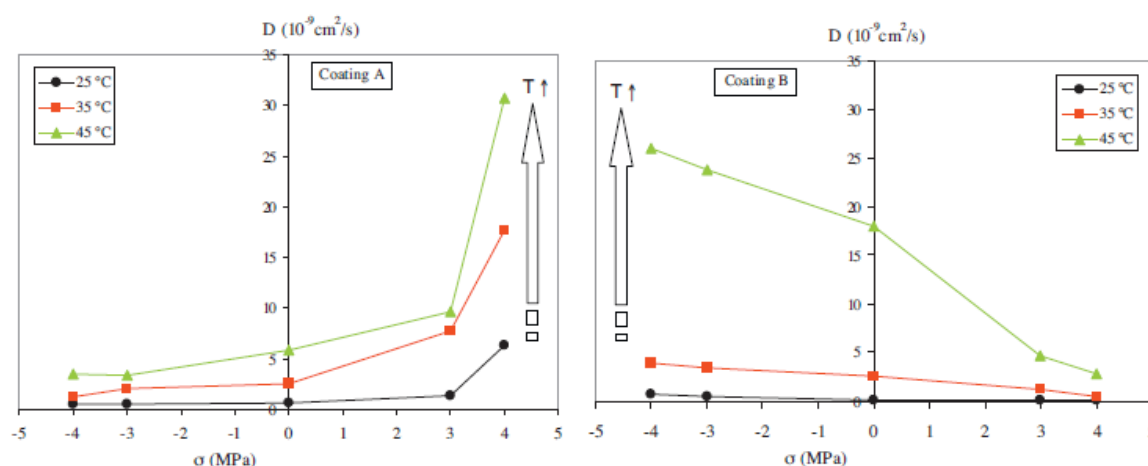


Figure XXVII : Coefficients de diffusion de deux peintures marines en fonction de la contrainte visco-élastique appliquée [222]

Afin de mieux comprendre l'impact de la résine époxy dans ces comportements, Nguyen *et al.* [13, 209] ont étudié l'impact d'une contrainte visco-élastique sur le vieillissement hygrothermique d'un revêtement époxy modèle (DGEBA/TETA). Leurs résultats confirment un caractère thermoactivé du phénomène de diffusion. Cependant, il apparaît un effet antagoniste de la température et de la contrainte, qu'elle soit en compression ou en tension (Figure XXVIII).

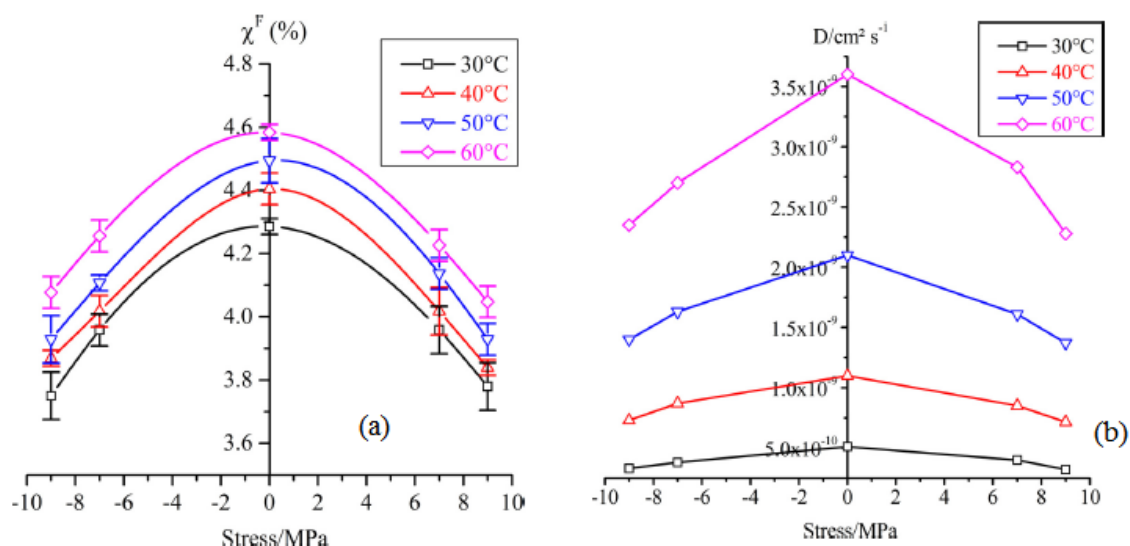


Figure XXVIII : Teneur en eau à l'équilibre (a) et coefficient de diffusion (b) d'un revêtement époxy modèle en fonction de la contrainte visco-élastique appliquée [209]

En effet, les teneurs à l'équilibre et les coefficients de diffusion augmentent avec la température, mais diminuent fortement avec l'application de contrainte visco-élastique. Pour comprendre ces résultats, une approche thermodynamique a été effectuée. Cette approche suggère que l'enthalpie associée à la diffusion n'est pas affectée par la contrainte, alors que l'entropie est quant à elle affectée par l'application de la contrainte visco-élastique. Par conséquent, l'application d'une contrainte visco-élastique conduirait à une réorganisation du réseau, diminuant ainsi le nombre de chemins diffusionnels possibles pour une molécule d'eau.

VI. Synthèse bibliographique et stratégie d'étude

A. Synthèse bibliographique

Ce chapitre propose une synthèse bibliographique concernant les peintures anticorrosion, et plus particulièrement les systèmes macromoléculaires à base époxy. Ce chapitre met en évidence que les propriétés physico-chimiques et mécaniques des systèmes époxy-amine dépendent des réactifs de départ (stœchiométrie, fonctionnalité,...) et des conditions de mise en œuvre (processus de réticulation,...). Ces propriétés intrinsèques (dépendantes de la structure et de la morphologie des systèmes réticulés) régissent le comportement du matériau face au vieillissement hygrothermique, et donc les propriétés barrière des revêtements anticorrosion. De plus, des relations entre la microstructure de systèmes époxy-amine et les propriétés physico-chimiques et mécaniques ont pu être établies.

Concernant le vieillissement hygrothermique des systèmes époxy-amine, nous pouvons constater que les mécanismes liés à ce vieillissement sont complexes, et font intervenir de nombreux paramètres, très nettement dépendants de la nature des systèmes étudiés. Néanmoins, les auteurs de ces différents travaux ne s'intéressent généralement qu'à un seul paramètre de vieillissement, mais rarement à des phénomènes de couplage entre plusieurs facteurs de dégradation. Des relations entre l'évolution des propriétés physico-chimiques et mécaniques et les mécanismes de vieillissement hygrothermique ont été observées, permettant d'expliquer l'évolution des matériaux au cours du vieillissement.

Par ailleurs, de rares études se sont concentrées sur l'effet de sollicitation mécanique appliquée au système sur les mécanismes de vieillissement de revêtement. Néanmoins, la plupart de ces études étudient des sollicitations irréversibles (dans le domaine plastique), ce qui implique une dégradation mécanique du revêtement avant même le début du vieillissement hygrothermique. D'autres se sont cependant intéressées à des sollicitations mécaniques dans le domaine visco-élastique, apportant des résultats intéressants sur des phénomènes de couplage hygro-thermo-mécanique.

B. Etudes antérieures et stratégie d'étude

Un premier travail de thèse mené dans notre laboratoire par Fredj *et al.* [2, 104, 105, 180, 222, 223] a montré que l'application simultanée de quatre facteurs de vieillissement modifiait de façon importante la durée de vie des peintures marines commerciales. Ce fut la première fois à notre connaissance que des phénomènes de couplage entre variables d'état étaient clairement identifiés. Cependant, il a été impossible d'aboutir à des lois de comportement prédictives, compte-tenu de la complexité des formulations de ces peintures commerciales. En effet, ces peintures sont en fait un système multiphasique complexe contenant différentes charges et additifs, qui pouvaient logiquement interagir avec les produits de dégradation. De plus, l'apparition de contraintes internes due au système multiphasique était tout à fait possible.

Un deuxième travail de thèse, qualifié de plus fondamental, a été réalisé dans notre laboratoire. Dans ce travail, Nguyen *et al.* [13, 209, 224] ont réalisé un matériau modèle « simple » non chargé, c'est-à-dire un système DGEBA/TETA stœchiométrique totalement réticulé. En utilisant la méthodologie développée dans les travaux de Fredj *et al.*, ils ont caractérisé les propriétés physico-chimiques et mécaniques de ce système modèle, puis ont soumis celui-ci à un vieillissement hygrothermique sous forme de films libres de résine. Un vieillissement hygro-thermo-mécanique a ensuite été effectué sur des revêtements DGEBA/TETA déposés sur des substrats acier. L'ensemble de cette étude a permis de mettre en évidence des phénomènes de diffusion pseudo-fickiens, ainsi que des évolutions physico-chimiques et mécaniques au cours du vieillissement hygrothermique. De plus, ils ont montré l'influence du protocole de cuisson sur les propriétés intrinsèques initiales, puis sur les phénomènes de diffusion de l'eau. Finalement, ces travaux ont mis en évidence des effets antagonistes de la contrainte visco-élastique et de la température dans les phénomènes de diffusion de l'eau dans les revêtements DGEBA/TETA.

A présent, nous poursuivons ces travaux afin de comprendre les effets de la microstructure d'un système époxy-amine sur les propriétés intrinsèques initiales et sur le vieillissement hygrothermique de ce système. Nous reprendrons la méthodologie et les techniques expérimentales développées dans les études antérieures, que nous compléterons avec de nouveaux outils de travail, et de nouvelles techniques de caractérisation.

Nous utiliserons un système modèle « simple » non chargé, analogue au système DGEBA/TETA de la thèse de Nguyen. Ce système sera constitué d'un mélange stœchiométrique de deux réactifs : la DGEBA, et la DAMP (une amine aliphatique de fonctionnalité plus faible que la TETA). Le but de cette substitution est de créer un réseau moins densément réticulé donc plus « lâche », sans créer un système non-stœchiométrique ou non totalement réticulé. Par conséquent, la différence de microstructure s'effectuera uniquement *via* une diminution de la densité de réticulation. Nous caractériserons le système afin d'établir des relations microstructure-propriétés, puis nous réaliserons des vieillissements hygrothermiques afin de mettre en évidence des relations microstructure-mécanismes de diffusion. Nous étudierons finalement l'impact d'une contrainte visco-élastique sur les revêtements DGEBA/DAMP. L'ensemble de ce travail a pour ambition d'établir des lois de comportement en fonction des contraintes environnementales appliquées et de la nature du matériau.

Références

- [1] Norme ISO 8044 "Corrosion des métaux et alliages. Termes principaux et définitions", in, Genève, Suisse, 2000.
- [2] N. Fredj, Vieillissements de peintures marines anticorrosion sous contraintes physico-chimiques couplées et/ou cycliques, Université de La Rochelle, La Rochelle, 2008, pp. 210.
- [3] F. Balbaud, D. C., C. Duhamel, L. Marchetti, Corrosion et protection des matériaux à haute température, Presses de l'Ecole des mines, 2011.
- [4] Global Paint and Coatings Industry Market Analysis Report, in, International Paint & Printing Ink Council, 2012.
- [5] J.-C. Laout, Formulation des peintures - Physico-chimie et matières pulvérulentes, Techniques de l'Ingénieur, (2005) 17.
- [6] J.-C. Laout, Protection et décoration par peinture - Supports métalliques, Techniques de l'Ingénieur, (2009) 12.
- [7] J.-P. Bouillette, Protection des constructions en acier contre la corrosion, Techniques de l'ingénieur Les constructions métalliques, base documentaire : TIB230DUO (1983).
- [8] H. Marchebois, S. Joiret, C. Savall, J. Bernard, S. Touzain, Characterization of zinc-rich powder coatings by EIS and Raman spectroscopy, Surface and Coatings Technology, 157 (2002) 151-161.
- [9] H. Marchebois, S. Touzain, S. Joiret, J. Bernard, C. Savall, Zinc-rich powder coatings corrosion in sea water: influence of conductive pigments, Progress in Organic Coatings, 45 (2002) 415-421.
- [10] P. Bardonnet, A3 465 Résines époxydes : composantes et propriétés, Techniques de l'Ingénieur, (1992) 16.
- [11] Y. Malajati, Etude des mécanismes de photovieillissement de revêtements organiques anti-corrosion pour application comme peintures marines. Influence de l'eau, in, Université Blaise Pascal, 2009, pp. 246.
- [12] C. Barrere, F. Dal Maso, Epoxy Resins Crosslinked with Polyamines: Structure and Properties, Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP, 52 (1997) 317-335.
- [13] D.D. Nguyen, Revêtements polymères sous contraintes environnementales couplées, in, Université de La Rochelle, La Rochelle, 2012.
- [14] D.H. Kaelble, in: C.A. May, Y. Tanaka (Eds.) Epoxy Resins, chemistry and technology, 1973, pp. 327-371.

- [15] D.P.R. Queiroz, F. Fraïsse, B. Fayolle, M. Kuntz, J. Verdu, Radiochemical ageing of epoxy coating for nuclear plants, *Radiation Physics and Chemistry*, 79 (2010) 362-364.
- [16] A. Astruc, Microstructure et perméabilité de revêtements anticorrosion: influence des contraintes hygrothermiques et rôle des interphases, Université de Sud Toulon-Var, 2007, pp. 254.
- [17] T. Kamon, H. Furukawa, Curing mechanisms and mechanical properties of cured epoxy resins, in: K. Dušek (Ed.) *Epoxy Resins and Composites IV*, Springer Berlin / Heidelberg, 1986, pp. 173-202.
- [18] D.H. Kim, S.C. Kim, Vitrification effect on the curing reaction of epoxy resin, *Polymer Bulletin*, 18 (1987) 533-539.
- [19] S.L. Simon, J.K. Gillham, Thermosetting cure diagrams: Calculation and application, *Journal of Applied Polymer Science*, 53 (1994) 709-727.
- [20] C. Guibe, J. Francillette, Time temperature transformation TTT cure diagrams Relationships between Tg cure temperature and time for DGEBA DETA systems, *Journal of Applied Polymer Science*, 62 (1996) 1941-1951.
- [21] L. Núñez, J. Taboada, F. Fraga, M.R. Núñez, Kinetic study and time-temperature-transformation cure diagram for an epoxy-diamine system, *Journal of Applied Polymer Science*, 66 (1997) 1377-1388.
- [22] B.-L. Denq, Y.-S. Hu, L.-W. Chen, W.-Y. Chiu, T.-R. Wu, The curing reaction and physical properties of DGEBA/DETA epoxy resin blended with propyl ester phosphazene, *Journal of Applied Polymer Science*, 74 (1999) 229-237.
- [23] Y. Ngono, Y. Maréchal, Epoxy-amine reticulates observed by infrared spectrometry. II. Modifications of structure and of hydration abilities after irradiation in a dry atmosphere, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 38 (2000) 329-340.
- [24] M. Ghaemy, M. Barghamadi, H. Behmadi, Cure kinetics of epoxy resin and aromatic diamines, *Journal of Applied Polymer Science*, 94 (2004) 1049-1056.
- [25] F. Fraga, V. Soto, E. Rodríguez-Núñez, J. Martínez-Ageitos, V. Rodríguez, Cure kinetic of the epoxy network diglycidyl ether of bisphenol A (BADGE; n=0)/amantidine, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 87 (2007) 97-100.
- [26] T.M.H. Nguyen, Système époxy-amine incluant un catalyseur externe phénolique, in: *Academie de Nice, Université du Sud Toulon-Var, Toulon*, 2007, pp. 192.
- [27] M.R. Vanlandingham, R.F. Eduljee, J.W.G. Jr., Relationships between stoichiometry, microstructure, and properties for amine-cured epoxies, *Journal of Applied Polymer Science*, 71 (1999) 699-712.

- [28] M. Pollard, J.L. Kardos, Analysis of epoxy resin curing kinetics using the Avrami theory of phase change, *Polymer Engineering & Science*, 27 (1987) 829-836.
- [29] R. Lovell, A.H. Windle, WAXS investigation of local structure in epoxy networks, *Polymer*, 31 (1990) 593-601.
- [30] L. Wu, S.V. Hoa, Minh-Tan, Ton-That, Effects of composition of hardener on the curing and aging for an epoxy resin system, *Journal of Applied Polymer Science*, 99 (2006) 580-588.
- [31] M.A. Alimuddin, Peel test for the evaluation of environmental effects on fiber-polymer interface, in, University of Toronto, Toronto, Canada, 1999, pp. 75.
- [32] J. Chen, T. Nakamura, K. Aoki, Y. Aoki, T. Utsunomiya, Curing of epoxy resin contaminated with water, *Journal of Applied Polymer Science*, 79 (2001) 214-220.
- [33] L. Wu, S.V. Hoa, M.-T. Ton-That, Effects of water on the curing and properties of epoxy adhesive used for bonding FRP composite sheet to concrete, *Journal of Applied Polymer Science*, 92 (2004) 2261-2268.
- [34] W.X. Zukas, Torsional braid analysis of the aromatic amine cure of epoxy resins, *Journal of Applied Polymer Science*, 53 (1994) 429-440.
- [35] C. Galant, B. Fayolle, M. Kuntz, J. Verdu, Thermal and radio-oxidation of epoxy coatings, *Progress in Organic Coatings*, 69 (2010) 322-329.
- [36] G. Van Assche, A. Van Hemelrijck, H. Rahier, B. Van Mele, Modulated differential scanning calorimetry: Non-isothermal cure, vitrification, and devitrification of thermosetting systems, *Thermochimica Acta*, 286 (1996) 209-224.
- [37] A. Cherdoud-Chihani, M. Mouzali, M.J.M. Abadie, Etude de la reticulation DGEBA-poly(styrène-alt-anhydride maléique) par DSC isotherme, *European Polymer Journal*, 33 (1997) 1415-1422.
- [38] R.B. Prime, Thermosets, in: E.A. Turi (Ed.) *Thermal characterization of polymeric materials*, Academic Press, 1981, pp. p 435-569.
- [39] J.K. Gillham, Formation and properties of thermosetting and high Tg polymeric materials, *Polymer Engineering & Science*, 26 (1986) 1429-1433.
- [40] P.J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, 1953.
- [41] X. Peng, J.K. Gillham, Time-temperature-transformation (TTT) cure diagrams: Relationship between Tg and the temperature and time of cure for epoxy systems, *Journal of Applied Polymer Science*, 30 (1985) 4685-4696.

- [42] R. Thomas, S. Durix, C. Sinturel, T. Omonov, S. Goossens, G. Groeninckx, P. Moldenaers, S. Thomas, Cure kinetics, morphology and miscibility of modified DGEBA-based epoxy resin - Effects of a liquid rubber inclusion, *Polymer*, 48 (2007) 1695-1710.
- [43] P. Bardonnet, Résines époxydes EP Mise en œuvre et applications, *Techniques de l'ingénieur Matières thermodurcissables : monographies, base documentaire : TIB146DUO* (1992).
- [44] A.R. Plepys, R.J. Farris, Evolution of residual stresses in three-dimensionally constrained epoxy resins, *Polymer*, 31 (1990) 1932-1936.
- [45] A. Apicella, L. Nicolais, C. de Cataldis, Characterization of the morphological fine structure of commercial thermosetting resins through hygrothermal experiments, in: H. Kaush, H. Zachman (Eds.) *Characterization of Polymers in the Solid State I: Part A: NMR and Other Spectroscopic Methods Part B: Mechanical Methods*, Springer Berlin / Heidelberg, 1985, pp. 189-207.
- [46] K. Dušek, Network formation in curing of epoxy resins, in: K. Dušek (Ed.) *Epoxy Resins and Composites III*, Springer Berlin Heidelberg, 1986, pp. 1-59.
- [47] E. Oleinik, Epoxy-aromatic amine networks in the glassy state structure and properties, in: K. Dušek (Ed.) *Epoxy Resins and Composites IV*, Springer Berlin Heidelberg, 1986, pp. 49-99.
- [48] V.B. Gupta, L.T. Drzal, W.W. Adams, R. Omlor, An electron microscopic study of the morphology of cured epoxy resin, *Journal of Materials Science*, 20 (1985) 3439-3452.
- [49] V.B. Gupta, C. Brahatheeswaran, Molecular packing and free volume in crosslinked epoxy networks, *Polymer*, 32 (1991) 1875-1884.
- [50] R.J. Morgan, Structure-property relations of epoxies used as composite matrices, in: *Epoxy Resins and Composites I*, Springer Berlin Heidelberg, 1985, pp. 1-43.
- [51] J. Mijović, L. Tsay, Correlations between dynamic mechanical properties and nodular morphology of cured epoxy resins, *Polymer*, 22 (1981) 902-906.
- [52] Y. Diamant, G. Marom, L.J. Broutman, The effect of network structure on moisture absorption of epoxy resins, *Journal of Applied Polymer Science*, 26 (1981) 3015-3025.
- [53] C.S. Wu, Effect of stirring on morphology and properties in a catalyst cured epoxy system., *Journal of Applied Polymer Science*, 43 (1991) 1421-1429.
- [54] G. Sanz, J. Garmendia, M.A. Andres, I. Mondragon, Dependence of dynamic mechanical behavior of DGEBA/DDM stoichiometric epoxy systems on the conditions of curing process, *Journal of Applied Polymer Science*, 55 (1995) 75-87.

- [55] S. Cukierman, Analyse moléculaire des relations entre structure chimique et propriétés dynamiques mécaniques des réseaux epoxy modèles, in, Université de Paris VI, Paris, 1991.
- [56] J. Verdu, Elasticité caoutchoutique, in: C. G'Sell, J.M. Haudin (Eds.) Introduction à la mécanique des polymères, Institut national polytechnique de Lorraine, 1994.
- [57] X. Colin, J. Verdu, Structures macromoléculaires tridimensionnelles, Techniques de l'ingénieur Plastochimie et analyse physico-chimique, base documentaire : TIB139DUO (2008).
- [58] J.-P. Pascault, H. Sautereau, R.J.J. Williams, J. Verdu, Thermosetting Polymers, Marcel Dekker, INC, New York, 2002.
- [59] J.D. Ferry, Viscoelastic Properties of Polymers, Wiley, New York, 1980.
- [60] J.D. LeMay, F.N. Kelley, Structure and ultimate properties of epoxy resins, in: K. Dušek (Ed.) Epoxy Resins and Composites III, Springer Berlin Heidelberg, 1986, pp. 115-148.
- [61] H.W. Starkweather, Noncooperative relaxations, *Macromolecules*, 21 (1988) 1798-1802.
- [62] J.D. LeMay, B.J. Swetlin, F.N. Kelley, STRUCTURE AND FRACTURE OF HIGHLY CROSS-LINKED NETWORKS, in: Organic Coatings and Applied Polymer Science Proceedings, 1983, pp. 715-720.
- [63] A.J. Marzocca, A. Somoza, S.N. Goyanes, W. Salgueiro, P. König, Characterization of free volume in particulate-filled epoxy resin by means of dynamic mechanical analysis and positron annihilation lifetime spectroscopy, *Polymer International*, 51 (2002) 1277-1284.
- [64] M.L. Williams, R.F. Landel, J.D. Ferry, The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass-forming Liquids, *Journal of the American Chemical Society*, 77 (1955) 3701-3707.
- [65] S. Cukierman, J.-L. Halary, L. Monnerie, Molecular analysis of the viscoelastic properties of epoxy networks as deduced from the study of model systems, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 131-133 (1991) 898-905.
- [66] J.F. Gerard, J. Galy, J.P. Pascault, S. Cukierman, J.L. Halary, Viscoelastic response of model epoxy networks in the glass transition region, *Polymer Engineering & Science*, 31 (1991) 615-621.
- [67] G.W. Ehrenstein, F. Montagne, Matériaux polymères : structure, propriétés et applications, Hermès Science Publications, Paris, 2000.

- [68] S. Etienne, L. David, Introduction à la physique des polymères - 2e éd, Dunod, 2012.
- [69] J. Galy, A. Sabra, J.-P. Pascault, Characterization of epoxy thermosetting systems by differential scanning calorimetry, *Polymer Engineering & Science*, 26 (1986) 1514-1523.
- [70] V. Bellenger, W. Dhaoui, J. Verdu, J. Galy, Y.G. Won, J.P. Pascault, Glass transition temperature predictions for non-stoichiometric epoxide-amine networks, *Polymer*, 30 (1989) 2013-2018.
- [71] L. Banks, B. Ellis, The glass transition temperatures of highly crosslinked networks: Cured epoxy resins, *Polymer*, 23 (1982) 1466-1472.
- [72] S. Duval, Caractérisation du comportement protecteur de revêtements organiques en milieu H₂S, in, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), Paris, 2000, pp. 145.
- [73] J. Kittel, Nouvelles données sur l'origine du pouvoir protecteur anticorrosion de revêtements organiques et sur sa dégradation, in, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), Paris, 2001, pp. 129.
- [74] M.-G. Olivier, A.-P. Romano, C. Vandermiers, X. Mathieu, M. Poelman, Influence of the stress generated during an ageing cycle on the barrier properties of cataphoretic coatings, *Progress in Organic Coatings*, 63 (2008) 323-329.
- [75] J.L. Halary, L. Monnerie, F. Laupretre, S. Cukierman, Structure-property relationships in model epoxy networks, *Macromolecular reports*, 31 (1994) 927-934.
- [76] D. Bauchière, Relation entre les caractéristiques physiques de réseaux epoxy modèles et le développement de contraintes internes, in, Université de Paris VI, 1995.
- [77] A. Pierre, O. Sindt, N. Thorne, J. Perez, J.F. Gérard, From dynamic mechanical properties to plastic strain behavior of epoxy networks. Effect of the network architecture, *Macromolecular Symposia*, 147 (1999) 103-112.
- [78] F.G. Garcia, B.G. Soares, V.J.R.R. Pita, R. Sánchez, J. Rieumont, Mechanical properties of epoxy networks based on DGEBA and aliphatic amines, *Journal of Applied Polymer Science*, 106 (2007) 2047-2055.
- [79] V. Bellenger, E. Morel, J. Verdu, Structure-properties relationships for densely crosslinked epoxide-amine systems based on epoxide or amine mixtures, *Journal of Materials Science*, 23 (1988) 4244-4250.
- [80] F.R. Dammont, T.K. Kwei, Dynamic mechanical properties of aromatic, aliphatic, and partially fluorinated epoxy resins, *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics*, 5 (1967) 761-769.

- [81] E. Espuche, J. Galy, J.-F. Gérard, J.-P. Pascault, H. Sautereau, Influence of crosslink density and chain flexibility on mechanical properties of model epoxy networks, *Macromolecular Symposia*, 93 (1995) 107-115.
- [82] J.M. Charlesworth, Effect of crosslink density on the molecular relaxations in diepoxide-diamine network polymers. Part 1. The glassy region, *Polymer Engineering & Science*, 28 (1988) 221-229.
- [83] L. Vignoud, Evaluation des propriétés macroscopiques de deux résines époxydes lors du vieillissement sous irradiation, in, *Institut national des sciences appliquées de Lyon*, 2001, pp. 195.
- [84] M. Ochi, M. Okazaki, M. Shimbo, Mechanical relaxation mechanism of epoxide resins cured with aliphatic diamines, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 20 (1982) 689-699.
- [85] R.P. Eustache, Etude par RMN ^{13}C haute résolution dans les solides de la structure chimique des résines polyester et de la dynamique moléculaire dans les résines époxy et dans les résine polyester, in, *Université de Paris VI*, 1990.
- [86] Y. Ngono, Y. Marechal, N. Mermilliod, Epoxy-Amine Reticulates Observed by Infrared Spectrometry. I: Hydration Process and Interaction Configurations of Embedded H₂O Molecules, *The Journal of Physical Chemistry B*, 103 (1999) 4979-4985.
- [87] V. Bellenger, J. Verdu, J. Francillette, P. Hoarau, E. Morel, Infra-red study of hydrogen bonding in amine-crosslinked epoxies, *Polymer*, 28 (1987) 1079-1086.
- [88] J.G. Williams, O. Delatycki, Transitions of the hydrogen bond in epoxy-diamine networks, *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics*, 8 (1970) 295-304.
- [89] C.L. Soles, A.F. Yee, A discussion of the molecular mechanisms of moisture transport in epoxy resins, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 38 (2000) 792-802.
- [90] R.F. Boyer, Mechanical motions in amorphous and semi-crystalline polymers, *Polymer*, 17 (1976) 996-1008.
- [91] J. Daly, A. Britten, A. Garton, P.D. McLean, An additive for increasing the strength and modulus of amine-cured epoxy resins, *Journal of Applied Polymer Science*, 29 (1984) 1403-1414.
- [92] W. Dhaoui, Relation structure/propriétés des réticulats époxyde/amine, in: *Ecole Nationale Supérieure d'Art et Métiers*, 1988, pp. 151.
- [93] P. Zinck, De la caractérisation micromécanique du vieillissement hydrothermique des interphases polyépoxyde - fibre de verre au comportement du composite unidirectionnel, in, [s.n.], [S.l.], 1999.

- [94] M. Ochi, M. Yoshizumi, M. Shimbo, Mechanical and dielectric relaxations of epoxide resins containing the spiro-ring structure. II. Effect of the introduction of methoxy branches on low-temperature relaxations of epoxide resins, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 25 (1987) 1817-1827.
- [95] T. Takahama, P.H. Geil, The β relaxation behavior of bisphenol-type resins, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 20 (1982) 1979-1986.
- [96] Z. Petrović, N. Stojaković, Study of epoxy resin—filler interaction, *Polymer Composites*, 9 (1988) 42-50.
- [97] J. Mijović, Time-dependent changes in mechanical properties of neat and reinforced epoxy resins, *Journal of Applied Polymer Science*, 27 (1982) 2919-2931.
- [98] X. Caux, G. Coulon, B. Escaig, Influence of the degree of crosslinking on the plastic deformation behaviour of epoxy resins, *Polymer*, 29 (1988) 808-813.
- [99] R.F. Landel, L.E. Nielsen, *Mechanical Properties of Polymers and Composites*, Second Edition, Taylor & Francis, 1993.
- [100] S.L. Bai, V. Djafari, M. Andréani, D. François, A comparative study of the mechanical behaviour of an epoxy resin cured by microwaves with one cured thermally, *European Polymer Journal*, 31 (1995) 875-884.
- [101] A. Tcharkhtchi, A.S. Lucas, J.P. Trotignon, J. Verdu, Viscoelastic properties of epoxy networks in the glass transition region, *Polymer*, 39 (1998) 1233-1235.
- [102] J. Bouchet, A.A. Roche, P. Hamelin, Internal stresses, Young's modulus and practical adhesion of organic coatings applied onto 5754 aluminium alloy, *Thin Solid Films*, 355-356 (1999) 270-276.
- [103] Y.-g. Won, J. Galy, J.-F. Gérard, J.-P. Pascault, V. Bellenger, J. Verdu, Internal antiplasticization in copolymer and terpolymer networks based on diepoxides, diamines and monoamines, *Polymer*, 31 (1990) 1787-1792.
- [104] N. Fredj, S. Cohendoz, X. Feaugas, S. Touzain, Effect of mechanical stress on kinetics of degradation of marine coatings, *Progress in Organic Coatings*, 63 (2008) 316-322.
- [105] N. Fredj, S. Cohendoz, X. Feaugas, S. Touzain, Some consequences of saline solution immersion on mechanical behavior of two marine epoxy-based coatings, *Progress in Organic Coatings*, 69 (2010) 82-91.
- [106] J. White, On internal stress and activation volume in polymers, *Journal of Materials Science*, 16 (1981) 3249-3262.

- [107] H. Eyring, Viscosity, Plasticity, and Diffusion as Examples of Absolute Reaction Rates, *Journal of Chemical Physics*, 4 (1936) 283-291.
- [108] B. Escaig, C. G'Sell, Plastic deformation of amorphous and semi-crystalline materials, in, *Les éditions de physique*, 1982.
- [109] L. Douminge, X. Feaugas, J. Bernard, S. Mallarino, Extrinsic fluorescence as a sensitive method for studying photo-degradation of high density polyethylene correlated with mechanical stresses, *Current Applied Physics*, 13 (2013) 1751-1757.
- [110] K.W. Thomson, T. Wong, L.J. Broutman, The plasticization of an epoxy resin by dibutylphthalate and water, *Polymer Engineering & Science*, 24 (1984) 1270-1276.
- [111] A. Sabra, Etude des caractéristiques des réseaux époxydes d'enrobage appliqués aux condensateurs pour télécommunications, in, *INSA Lyon*, 1985, pp. 226.
- [112] A. Chateauminois, Comportement viscoélastique et tenue en fatigue statique de composite verre/epoxy. Influence du vieillissement hygrothermique, in, *Université Claude Bernard Lyon I*, 1991, pp. 209.
- [113] M.J. Adamson, Thermal expansion and swelling of cured epoxy resin used in graphite/epoxy composite materials, *Journal of Materials Science*, 15 (1980) 1736-1745.
- [114] A. Apicella, R. Tessieri, C. de Cataldis, Sorption modes of water in glassy epoxies, *Journal of Membrane Science*, 18 (1984) 211-225.
- [115] P. Johncock, G.F. Tudgey, Some Effects of Structure, Composition and Cure on the Water Absorption and Glass Transition Temperature of Amine-cured Epoxies, *British Polymer Journal*, 18 (1986) 292-302.
- [116] J.B. Enns, J.K. Gillham, Effect of the extent of cure on the modulus, glass transition, water absorption, and density of an amine-cured epoxy, *Journal of Applied Polymer Science*, 28 (1983) 2831-2846.
- [117] L. Myung Cheon, N.A. Peppas, Water transport in epoxy resins, *Progress in Polymer Science*, 18 (1993) 947-961.
- [118] V. Bellenger, J. Verdu, E. Morel, Structure-properties relationships for densely cross-linked epoxide-amine systems based on epoxide or amine mixtures, *Journal of Materials Science*, 24 (1989) 63-68.
- [119] J. Zhou, J.P. Lucas, Hygrothermal effects of epoxy resin. Part I: the nature of water in epoxy, *Polymer*, 40 (1999) 5505-5512.
- [120] J. Zhou, J.P. Lucas, Hygrothermal effects of epoxy resin. Part II: variations of glass transition temperature, *Polymer*, 40 (1999) 5513-5522.

- [121] A. Tcharkhtchi, P.Y. Bronnec, J. Verdu, Water absorption characteristics of diglycidylether of butane diol-3,5-diethyl-2,4-diaminotoluene networks, *Polymer*, 41 (2000) 5777-5785.
- [122] A.R. Berens, H.B. Hopfenberg, Diffusion and relaxation in glassy polymer powders: 2. Separation of diffusion and relaxation parameters, *Polymer*, 19 (1978) 489-496.
- [123] M. Woo, M.R. Piggott, WATER ABSORPTION OF RESINS AND COMPOSITES: I. EPOXY HOMOPOLYMERS AND COPOLYMERS, *Journal of Composites Technology and Research*, 9 (1987) 101-107.
- [124] C. Grave, I. McEwan, R.A. Pethrick, Influence of stoichiometric ratio on water absorption in epoxy resins, *Journal of Applied Polymer Science*, 69 (1998) 2369-2376.
- [125] R.A. Pethrick, E.A. Hollins, L. McEwan, A. Pollock, D. Hayward, P. Johncock, Effect of cure temperature on the structure and water absorption of epoxy/amine thermosets, *Polymer International*, 39 (1996) 275-288.
- [126] A. Apicella, L. Nicolais, Effect of water on the properties of epoxy matrix and composite, in: *Epoxy Resins and Composites I*, Springer Berlin / Heidelberg, 1985, pp. 69-77.
- [127] D.M. Brewis, J. Comyn, J.L. Tegg, The uptake of water vapour by an epoxide adhesive formed from the diglycidyl ether of bisphenol-A and di-(1-aminopropyl-3-ethoxy) ether, *Polymer*, 21 (1980) 134-138.
- [128] J.L. Garcia-Fierro, J.V. Aleman, Sorption of water by epoxide prepolymers, *Macromolecules*, 15 (1982) 1145-1149.
- [129] M.K. Antoon, J.L. Koenig, T. Serafini, Fourier-transform infrared study of the reversible interaction of water and a crosslinked epoxy matrix, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 19 (1981) 1567-1575.
- [130] C. Carfagna, A. Apicella, Physical degradation by water clustering in epoxy resins, *Journal of Applied Polymer Science*, 28 (1983) 2881-2885.
- [131] J. Mijovic, N. Miura, S. Soni, Local Dynamics of Adhesives in Aggressive Environment in the Pre-Damage Stage, *The Journal of Adhesion*, 76 (2001) 123-150.
- [132] S. Luo, J. Leisen, C.P. Wong, Study on mobility of water and polymer chain in epoxy and its influence on adhesion, *Journal of Applied Polymer Science*, 85 (2002) 1-8.
- [133] P.Y. Le Gac, G. Roux, P. Davies, B. Fayolle, J. Verdu, Water clustering in polychloroprene, *Polymer*, 55 (2014) 2861-2866.

- [134] V. Detallante, D. Langevin, C. Chappey, M. Métayer, R. Mercier, M. Pinéri, Water vapor sorption in naphthalenic sulfonated polyimide membranes, *Journal of Membrane Science*, 190 (2001) 227-241.
- [135] G. Marque, Absorption de l'eau par les polymères, in: *Laboratoire de Matériaux Organiques aux Propriétés Spécifiques*, l'université de Savoie, 2009, pp. 311.
- [136] H.G. Carter, K.G. Kibler, Entropy Model for Glass Transition in Wet Resins and Composites, *Journal of Composite Materials*, 11 (1977) 265-275.
- [137] L. Banks, B. Ellis, The glass transition temperature of an epoxy resin and the effect of absorbed water, *Polymer Bulletin*, 1 (1979) 377-382.
- [138] R.T. Fuller, R.E. Fornes, J.D. Memory, NMR study of water absorbed by epoxy resin, *Journal of Applied Polymer Science*, 23 (1979) 1871-1874.
- [139] P. Moy, F.E. Karasz, Epoxy-water interactions, *Polymer Engineering & Science*, 20 (1980) 315-319.
- [140] J. Verdu, AM 3165: Action de l'eau sur les plastiques, *Techniques de l'ingénieur*, (2000) 8.
- [141] E. Morel, V. Bellenger, J. Verdu, Structure-water absorption relationships for amine-cured epoxy resins, *Polymer*, 26 (1985) 1719-1724.
- [142] R.T. Fuller, S. Sherrow, R.E. Fornes, J.D. Memory, Hydrogen exchange between water and epoxy resin, *Journal of Applied Polymer Science*, 24 (1979) 1383-1385.
- [143] L.W. Jelinski, J.J. Dumais, R.E. Stark, T.S. Ellis, F.E. Karasz, Interaction of epoxy resins with water. A quadrupole echo deuterium NMR study, *Macromolecules*, 16 (1983) 1019-1021.
- [144] L.W. Jelinski, J.J. Dumais, A.L. Cholli, T.S. Ellis, F.E. Karasz, Nature of the water-epoxy interaction, *Macromolecules*, 18 (1985) 1091-1095.
- [145] D. Lawing, R.E. Fornes, R.D. Gilbert, J.D. Memory, Temperature dependence of broadline NMR spectra of water-soaked, epoxy-graphite composites, *Journal of Applied Physics*, 52 (1981) 5906-5907.
- [146] S. Bistac, M.F. Vallat, J. Schultz, Durability of steel/polymer adhesion in an aqueous environment, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 18 (1998) 365-369.
- [147] Y. Ding, M. Liu, S. Li, S. Zhang, W.-F. Zhou, B. Wang, Contributions of the Side Groups to the Characteristics of Water Absorption in Cured Epoxy Resins, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 202 (2001) 2681-2685.

- [148] W.W. Wright, The effect of diffusion of water into epoxy resins and their carbon-fibre reinforced composites, *Composites*, 12 (1981) 201-205.
- [149] D.W. Van Krevelen, P.J. Hoftyzer, *Properties of polymers, their estimation and correlation with chemical structure*, Elsevier Scientific Pub. Co., 1976.
- [150] C.H. Lau, Water absorption characteristics of epoxy resins of controlled crosslink density, in: 17th National Sampe Technical Conference, 1985, pp. p.179.
- [151] J.L. Halary, S. Cukierman, L. Monnerie, Influence de la prise d'humidité sur les propriétés dynamiques mécaniques de réseaux epoxy modèles, *Annales des Composites*, 1-2 (1992) 103-112.
- [152] D.G. Lee, J.W. Kwon, D.H. Cho, Hygrothermal effects on the strength of adhesively bonded joints, *Journal of Adhesion Science and Technology*, 12 (1998) 1253-1275.
- [153] E.L. McKague, J.D. Reynolds, J.E. Halkias, Swelling and glass transition relations for epoxy matrix material in humid environments, *Journal of Applied Polymer Science*, 22 (1978) 1643-1654.
- [154] R.C.L. Tai, Z. Szklarska-Smialowska, Effect of fillers on the degradation of automotive epoxy adhesives in aqueous solutions, *Journal of Materials Science*, 28 (1993) 6199-6204.
- [155] J. Crank, G.S. Park, *Diffusion in polymers*, Academic Press, 1968.
- [156] M. Klopffer, H., B. Flaconnèche, Transport de molécules gazeuses dans les polymères : revue bibliographique, *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP*, 56 (2001) 223-244.
- [157] I. Langmuir, The Evaporation, Condensation and Reflection of Molecules and the Mechanism of Adsorption, *Physical Review*, 8 (1916) 149-176.
- [158] H.G. Carter, K.G. Kibler, LANGMUIR-TYPE MODEL FOR ANOMALOUS MOISTURE DIFFUSION IN COMPOSITE RESINS, *Journal of Composite Materials*, 12 (1978) 118-131.
- [159] R.M. Barrer, J.A. Barrie, J. Slater, Sorption and diffusion in Ethyl Cellulose. Part III. comparison between Ethyl Cellulose and Rubber, *Journal of Polymer Science*, 27 (1958) 177-197.
- [160] R.J. Hernandez, J.R. Giacín, E.A. Grulke, The sorption of water vapor by an amorphous polyamide, *Journal of Membrane Science*, 65 (1992) 187-199.
- [161] R.J. Hernandez, R. Gavara, Sorption and transport of water in nylon-6 films, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 32 (1994) 2367-2374.

- [162] N. Coniglio, K. Nguyen, R. Kurji, E. Gamboa, Characterizing water sorption in 100% solids epoxy coatings, *Progress in Organic Coatings*, 76 (2013) 1168-1177.
- [163] C. Maggana, P. Pissis, Water sorption and diffusion studies in an epoxy resin system, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 37 (1999) 1165-1182.
- [164] P.M. Jacobs, E.R. Jones, Diffusion of moisture into two-phase polymers, *Journal of Materials Science*, 24 (1989) 2343-2347.
- [165] P.M. Jacobs, F.R. Jones, Diffusion of moisture into two-phase polymers, *Journal of Materials Science*, 25 (1990) 2471-2475.
- [166] M.R. Vanlandingham, R.F. Eduljee, J.W. Gillespie, Moisture diffusion in epoxy systems, *Journal of Applied Polymer Science*, 71 (1999) 787-798.
- [167] S. Popineau, C. Rondeau-Mouro, C. Sulpice-Gaillet, M.E.R. Shanahan, Free/bound water absorption in an epoxy adhesive, *Polymer*, 46 (2005) 10733-10740.
- [168] A.-L. Durier, Contribution à l'étude de l'interaction contraintes-diffusion dans les polymères, in: *Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux, Arts et Métiers ParisTech (ENSAM), Paris, 2008*, pp. 148.
- [169] J. Crank, *The mathematics of diffusion*, Clarendon Press, 1975.
- [170] A. Fick, Ueber Diffusion, *Annalen der Physik*, 170 (1855) 59-86.
- [171] S. Popineau, Durabilité en milieu humide d'assemblages structuraux collés type aluminium/composite, in, *École Nationale Supérieure des Mines de Paris*, 2005.
- [172] C. Carfagna, P. Mastronardi, L. Nicolais, Hygrothermal ageing of epoxy based coatings, *Journal of Materials Science*, 17 (1982) 2239-2244.
- [173] A.R. Berens, Diffusion and relaxation in glassy polymer powders: 1. Fickian diffusion of vinyl chloride in poly(vinyl chloride), *Polymer*, 18 (1977) 697-704.
- [174] E. Kong, Physical aging in epoxy matrices and composites, in: K. Dušek (Ed.) *Epoxy Resins and Composites IV*, Springer Berlin / Heidelberg, 1986, pp. 125-171.
- [175] B. De'Nève, M.E.R. Shanahan, Water absorption by an epoxy resin and its effect on the mechanical properties and infra-red spectra, *Polymer*, 34 (1993) 5099-5105.
- [176] R.A. Gledhill, A.J. Kinloch, S.J. Shaw, A Model for Predicting Joint Durability, *The Journal of Adhesion*, 11 (1980) 3-15.

- [177] C. Carfagna, A. Apicella, L. Nicolais, The effect of the prepolymer composition of amino-hardened epoxy resins on the water sorption behavior and plasticization, *Journal of Applied Polymer Science*, 27 (1982) 105-112.
- [178] P. Bonniau, A.R. Bunsell, A Comparative Study of Water Absorption Theories Applied to Glass Epoxy Composites, *Journal of Composite Materials*, 15 (1981) 272-293.
- [179] P. Musto, L. Mascia, G. Ragosta, G. Scarinzi, P. Villano, The transport of water in a tetrafunctional epoxy resin by near-infrared Fourier transform spectroscopy, *Polymer*, 41 (2000) 565-574.
- [180] N. Fredj, S. Cohendoz, S. Mallarino, X. Feaugas, S. Touzain, Evidencing antagonist effects of water uptake and leaching processes in marine organic coatings by gravimetry and EIS, *Progress in Organic Coatings*, 67 (2010) 287-295.
- [181] N.D. Danieleley, E.R. Long, Effects of curing on the glass transition temperature and moisture absorption of a neat epoxy resin, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 19 (1981) 2443-2449.
- [182] P. Peyser, W. Bascom, The anomalous lowering of the glass transition of an epoxy resin by plasticization with water, *Journal of Materials Science*, 16 (1981) 75-83.
- [183] R.J. Morgan, J.E. O'Neal, D.L. Fanter, The effect of moisture on the physical and mechanical integrity of epoxies, *Journal of Materials Science*, 15 (1980) 751-764.
- [184] B.C. Ennis, P.J. Pearce, C.E.M. Morris, Aging and performance of structural film adhesives. III. Effect of humidity on a modern aerospace adhesive, *Journal of Applied Polymer Science*, 37 (1989) 15-32.
- [185] B. Fayolle, J. Verdu, Vieillissement physique des matériaux polymères, *Techniques de l'ingénieur*, (2005) 19.
- [186] C.E. Browning, The mechanisms of elevated temperature property losses in high performance structural epoxy resin matrix materials after exposures to high humidity environments, *Polymer Engineering & Science*, 18 (1978) 16-24.
- [187] A. Chateauminois, B. Chabert, J.P. Soulier, L. Vincent, Dynamic mechanical analysis of epoxy composites plasticized by water: Artifact and reality, *Polymer Composites*, 16 (1995) 288-296.
- [188] T.G. Fox, *Bulletin of American Physics Society*, J5 (1956) 1123.
- [189] M. Gordon, J.S. Taylor, Ideal copolymers and the second-order transitions of synthetic rubbers. i. non-crystalline copolymers, *Journal of Applied Chemistry*, 2 (1952) 493-500.

- [190] R.M. Hodge, T.J. Bastow, G.H. Edward, G.P. Simon, A.J. Hill, Free Volume and the Mechanism of Plasticization in Water-Swollen Poly(vinyl alcohol), *Macromolecules*, 29 (1996) 8137-8143.
- [191] M. Sugisaki, H. Suga, S. Seki, ucirc, ocirc, Calorimetric Study of the Glassy State. IV. Heat Capacities of Glassy Water and Cubic Ice, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 41 (1968) 2591-2599.
- [192] P. Jenniskens, D.F. Blake, Crystallization of Amorphous Water Ice in the Solar System, *The Astrophysical Journal*, 473 (1996) 1104.
- [193] D. Colombini, J.J. Martinez-Vega, G. Merle, Dynamic mechanical investigations of the effects of water sorption and physical ageing on an epoxy resin system, *Polymer*, 43 (2002) 4479-4485.
- [194] L. Núñez, M. Villanueva, F. Fraga, M.R. Núñez, Influence of water absorption on the mechanical properties of a DGEBA (n = 0)/1, 2 DCH epoxy system, *Journal of Applied Polymer Science*, 74 (1999) 353-358.
- [195] M.G. Lu, M.J. Shim, S.W. Kim, Effects of moisture on properties of epoxy molding compounds, *Journal of Applied Polymer Science*, 81 (2001) 2253-2259.
- [196] P. Nogueira, C. Ramírez, A. Torres, M.J. Abad, J. Cano, J. López, I. López-Bueno, L. Barral, Effect of water sorption on the structure and mechanical properties of an epoxy resin system, *Journal of Applied Polymer Science*, 80 (2001) 71-80.
- [197] D.H. Kaelble, P.J. Dynes, Hydrothermal Aging of Composite Materials Part 2: Matrix Aspects, *The Journal of Adhesion*, 8 (1976) 195-212.
- [198] F.X. Perrin, M.H. Nguyen, J.L. Vernet, Water transport in epoxy-aliphatic amine networks - Influence of curing cycles, *European Polymer Journal*, 45 (2009) 1524-1534.
- [199] G.Z. Xiao, M.E.R. Shanahan, Swelling of DGEBA/DDA epoxy resin during hygrothermal ageing, *Polymer*, 39 (1998) 3253-3260.
- [200] V.B. Mišković-Stanković, D.M. Dražić, Z. Kačarević-Popović, The sorption characteristics of epoxy coatings electrodeposited on steel during exposure to different corrosive agents, *Corrosion Science*, 38 (1996) 1513-1523.
- [201] N.L. Thomas, The barrier properties of paint coatings, *Progress in Organic Coatings*, 19 (1991) 101-121.
- [202] G.W. Walter, The application of impedance methods to study the effects of water uptake and chloride ion concentration on the degradation of paint films--II. Free films and attached/free film comparisons, *Corrosion Science*, 32 (1991) 1085-1103.

- [203] A. Amirudin, D. Thieny, Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer-coated metals, *Progress in Organic Coatings*, 26 (1995) 1-28.
- [204] S. Touzain, Some comments on the use of the EIS phase angle to evaluate organic coating degradation, *Electrochimica Acta*, 55 (2010) 6190-6194.
- [205] D.M. Brasher, A.H. Kingsbury, Electrical measurements in the study of immersed paint coatings on metal. I. Comparison between capacitance and gravimetric methods of estimating water-uptake, *Journal of Applied Chemistry*, 4 (1954) 62-72.
- [206] S.J. Downey, O.F. Devereux, The Use of Impedance Spectroscopy in Evaluating Moisture-Caused Failure of Adhesives and Paints, *Corrosion*, 45 (1989) 675-684.
- [207] E.P.M. van Westing, G.M. Ferrari, J.H.W. de Wit, The determination of coating performance with impedance measurements--II. Water uptake of coatings, *Corrosion Science*, 36 (1994) 957-977.
- [208] S. Shreepathi, S. Naik, M. Vattipalli, Water transportation through organic coatings: correlation between electrochemical impedance measurements, gravimetry, and water vapor permeability, *Journal of Coatings Technology and Research*, 9 (2012) 411-422.
- [209] D. Nguyen Dang, B. Peraudeau, S. Cohendoz, S. Mallarino, X. Feaugas, S. Touzain, Effect of mechanical stresses on epoxy coating ageing approached by Electrochemical Impedance Spectroscopy measurements, *Electrochimica Acta*, (2013).
- [210] J. Li, C.S. Jeffcoate, G.P. Bierwagen, D.J. Mills, D.E. Tallman, Thermal Transition Effects and Electrochemical Properties in Organic Coatings: Part 1 — Initial Studies on Corrosion Protective Organic Coatings, *Corrosion*, 54 (1998) 763-771.
- [211] G.P. Bierwagen, L. He, J. Li, L. Ellingson, D.E. Tallman, Studies of a new accelerated evaluation method for coating corrosion resistance — thermal cycling testing, *Progress in Organic Coatings*, 39 (2000) 67-78.
- [212] S. Touzain, Q.L. Thu, G. Bonnet, Evaluation of thick organic coatings degradation in seawater using cathodic protection and thermally accelerated tests, *Progress in Organic Coatings*, 52 (2005) 311-319.
- [213] A.C. Bastos, A.M.P. Simões, Effect of uniaxial strain on the protective properties of coil-coatings, *Progress in Organic Coatings*, 46 (2003) 220-227.
- [214] A.C. Bastos, C. Ostwald, L. Engl, G. Grundmeier, A.M. Simões, Formability of organic coatings—an electrochemical approach, *Electrochimica Acta*, 49 (2004) 3947-3955.
- [215] B.E. Sar, S. Fréour, P. Davies, F. Jacquemin, Coupling moisture diffusion and internal mechanical states in polymers – A thermodynamical approach, *European Journal of Mechanics - A/Solids*, 36 (2012) 38-43.

- [216] V. Lavaert, P. Praet, M. Moors, E. Wettinck, B. Verhegghe, Quality assessment of a mechanically deformed silicon polyester coated galvanised steel system, *Progress in Organic Coatings*, 39 (2000) 157-165.
- [217] X. Zhang, B. Boelen, P. Beentjes, J.M.C. Mol, H. Terryn, J.H.W. de Wit, Influence of uniaxial deformation on the corrosion performance of pre-coated packaging steel, *Progress in Organic Coatings*, 60 (2007) 335-342.
- [218] F. Deflorian, L. Fedrizzi, S. Rossi, Degradation of Protective Organic Coatings after Cupping Test, *Corrosion*, 55 (1999) 1003-1011.
- [219] F. Deflorian, L. Fedrizzi, S. Rossi, Effects of mechanical deformation on the protection properties of coil coating products, *Corrosion Science*, 42 (2000) 1283-1301.
- [220] A. Bergo, L. Fedrizzi, Thermal aging of painted galvanized steel after mechanical deformation, *Progress in Organic Coatings*, 52 (2005) 328-338.
- [221] A. Miszczyk, M. Szociński, K. Darowicki, Interlayer defect evolution in an organic coating system on steel under hydromechanical loading, *Journal of Applied Electrochemistry*, 37 (2007) 353-358.
- [222] N. Fredj, S. Cohendoz, X. Feaugas, S. Touzain, Effect of mechanical stresses on marine organic coating ageing approached by EIS measurements, *Progress in Organic Coatings*, 72 (2011) 260-268.
- [223] N. Fredj, S. Cohendoz, X. Feaugas, S. Touzain, Ageing of marine coating in natural and artificial seawater under mechanical stresses, *Progress in Organic Coatings*, (2011).
- [224] D. Nguyen Dang, S. Cohendoz, S. Mallarino, X. Feaugas, S. Touzain, Effects of curing program on mechanical behavior and water absorption of DGEBA/TETA epoxy network, *Journal of Applied Polymer Science*, 129 (2013) 2451-2463.

Chapitre II : Propriétés physico-chimique et mécanique à l'état initial : influence de la microstructure

I.	STRUCTURE ET MISE EN ŒUVRE DE LA RESINE DGEBA/DAMP	78
A.	CARACTERISATION DU MATERIAU	78
1.	<i>Réactifs.....</i>	78
2.	<i>Systèmes modèles théoriques</i>	80
B.	PROTOCOLE DE MISE EN ŒUVRE.....	81
1.	<i>Stœchiométrie.....</i>	81
2.	<i>Protocole de réticulation.....</i>	83
3.	<i>Mise en œuvre des échantillons</i>	85
II.	CARACTERISATION DES FILMS LIBRES DGEBA/DAMP A L'ETAT NON VIEILLI. COMPARAISON AVEC LE SYSTEME DGEBA/TETA.....	87
A.	CARACTERISATION PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (IRTF)	87
B.	TEMPERATURE DE TRANSITION VITREUSE	89
1.	<i>Analyse par méthode thermique.....</i>	89
2.	<i>Analyse par méthode thermomécanique</i>	90
C.	DENSITE DE RETICULATION	92
D.	FRACTION DE VOLUME LIBRE	93
E.	COMPORTEMENT MECANIQUE.....	95
1.	<i>Elasticité et comportement à rupture</i>	95
2.	<i>Domaines élasto-visco-plastique.....</i>	96
3.	<i>Volume d'activation</i>	100
III.	SYNTHESE.....	103
	REFERENCES	105

I. Structure et mise en œuvre de la résine DGEBA/DAMP

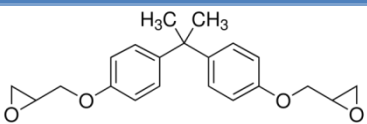
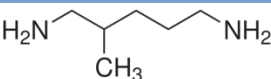
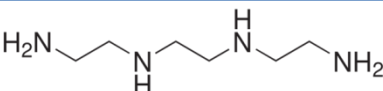
A. Caractérisation du matériau

Dans cette étude, nous nous intéressons au comportement d'un revêtement polymère représentatif d'une peinture anti-corrosion. Ce revêtement est de type époxy-amine, et mis en œuvre sans ajout de charges ni pigments et autres additifs. Cela permet d'analyser la réponse du réseau polymère seul. Le but de cette partie est d'étudier les changements de propriétés impliqués par la modification de la structure macromoléculaire de la résine polyépoxyde. Pour cela, nous avons repris les travaux de Dang-Dan Nguyen concernant un revêtement polymère modèle DGEBA/TETA [1], et nous avons mis en œuvre un nouveau matériau en changeant le durcisseur, afin de créer un réseau polyépoxyde présentant une microstructure différente.

1. Réactifs

Ce réseau polyépoxyde est formé à partir d'un diépoxyde de type DGEBA (diglycidylether de bisphénol A) qui est réticulé grâce à un agent durcisseur de type amine aliphatique, la DAMP (Diaminométhylpentane). Les caractéristiques de ces deux réactifs, ainsi que l'amine utilisée dans le mélange DGEBA/TETA, sont détaillées dans le Tableau I. Les réactifs ont été utilisés tels que reçus, sans traitements ni purifications supplémentaires.

Tableau I : Structure et caractéristiques des réactifs

Produit	Formule	Fournisseur	M (g/mol)
DGEBA		Sigma, D.E.R TM 322	340,41
DAMP		Aldrich	116,2
TETA[1]		Aldrich, DEH 24 60%	146,23

Afin de pouvoir comparer les structures des systèmes DGEBA/DAMP et DGEBA/TETA, nous nous intéressons aux grandeurs AHEW et EEW, c'est-à-dire respectivement au poids équivalent en hydrogène des amines, et au poids équivalent en époxy. L'AHEW et EEW sont définis d'après les équations (II.1) et (II.2):

$$AHEW = \frac{M_{\text{amine}}}{f_{\text{amine}}} \quad (\text{II.1})$$

$$EEW = \frac{M_{\text{epoxy}}}{f_{\text{epoxy}}} \quad (\text{II.2})$$

Avec M_{amine} et M_{epoxy} les masses molaires de l'amine et de l'époxy considéré ; f_{amine} et f_{epoxy} la fonctionnalité de la molécule considérée. Ces grandeurs sont regroupées dans le Tableau II :

Tableau II : Grandeurs moléculaires des différents réactifs

Composé	M (g/mol)	f	AHEW (g/eq)	EEW (g/eq)
DGEBA	340,41	2	-	170,21
DAMP	116,2	4	29,05	-
TETA[1]	146,23	6	24,37	-

La valeur de l'AHEW est plus élevée pour la DAMP que pour la TETA. Cela signifie que les masses molaires entre fonctions amines susceptibles de créer des nœuds de réticulation sont plus élevées, par conséquent, les nœuds de réticulations sont plus éloignés les uns des autres. La valeur plus élevée de l'AHEW de la DAMP a pour but de créer une microstructure moins dense qu'avec la TETA, avec plus de volume libre.

Concernant la résine de base, la DGEBA est utilisée dans les deux systèmes. Ce composé ne joue pas de rôle dans les différences de structures des deux systèmes considérés, seul les durcisseurs permettent de créer ces changements.

2. Systèmes modèles théoriques

Afin de mieux visualiser les différences structurales entre le système DGEBA/DAMP et DGEBA/TETA, une représentation d'un motif élémentaire idéal de ces deux systèmes est donnée dans la Figure I.

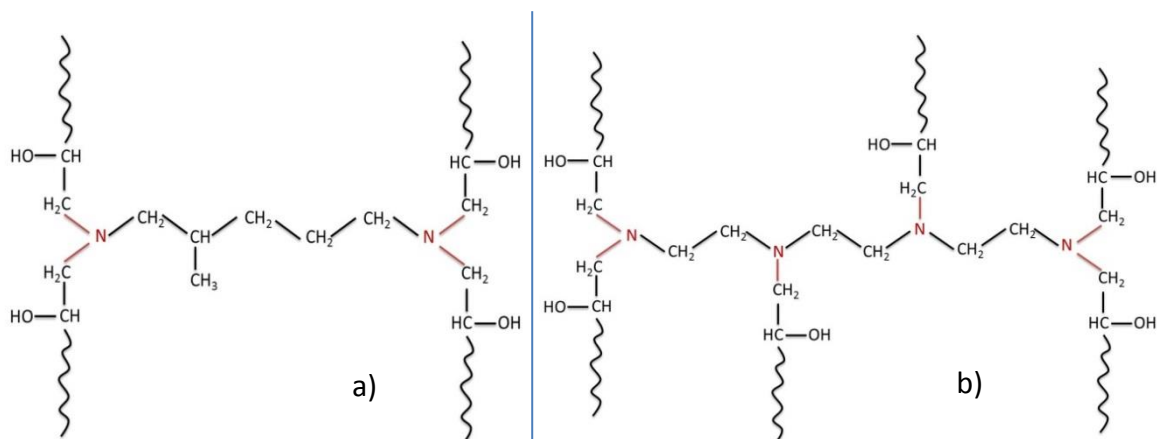


Figure I : Représentation d'un motif élémentaire idéal du système DGEBA/DAMP (a), DGEBA/TETA (b)

En considérant des systèmes macromoléculaires théoriques idéaux, nous pouvons construire des unités constitutives du réseau (UCR) permettant de calculer des densités de réticulation théoriques de nos deux systèmes DGEBA/DAMP et DGEBA/TETA (Figure II) :

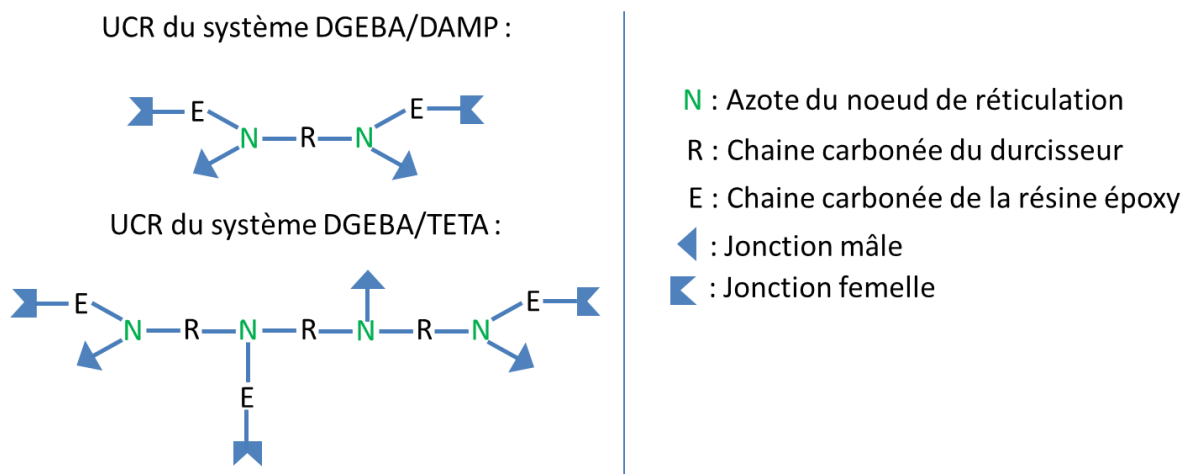


Figure II : UCR des systèmes DGEBA/DAMP et DGEBA/TETA

A partir de ces UCR et du formalisme développé dans la partie III.D.2 du chapitre I, nous pouvons déterminer différents paramètres tels que la masse molaire de l'UCR et la densité de réticulation. Les valeurs de ces paramètres sont regroupés dans le Tableau III pour les systèmes DGEBA/DAMP et DGEBA/TETA.

Tableau III : Paramètres relatifs aux UCR des systèmes DGEBA/DAMP et DGEBA/TETA

Système	DGEBA/DAMP	DGEBA/TETA
M_{UCR}	799,02 g/mol	1167,46 g/mol
Densité de réticulation (x)	2,509 mol/kg	3,426 mol/kg

D'après le Tableau III, l'utilisation d'un durcisseur possédant un AHEW plus faible permet, de façon théorique, d'augmenter la densité de réticulation du système. En effet, un AHEW plus important entraîne une masse molaire moyenne entre nœuds de réticulation plus faible. Cela a pour conséquence d'augmenter le nombre de ces nœuds de réticulation pour une même masse totale considérée, c'est-à-dire une densité de réticulation plus importante.

Néanmoins, le réseau idéal n'existe pas, et il peut exister expérimentalement des écarts à ces valeurs de densité de réticulation théorique. Cette comparaison sera effectuée dans la partie II.C de ce chapitre.

B. Protocole de mise en œuvre

1. Stœchiométrie

Afin de déterminer la proportion des deux réactifs nécessaire à l'obtention d'un composé stœchiométrique, des essais de DSC ont été réalisés avec des systèmes comportant différentes proportions de DGEBA et de DAMP. Pour chaque proportion, plusieurs essais ont été effectués.

Les fractions massiques de DAMP mises en jeu ont été déterminées grâce à l'équation (II.3) :

$$w_{DAMP} = \frac{m_{DAMP}}{m_{DAMP} + m_{DGEBA}} \quad (II.3)$$

avec m_{DAMP} et m_{DGEBA} les masses respectives de DAMP et de DGEBA présentes dans le mélange.

D'après la littérature [2-8], un maximum de fonctions chimiques réagit pour un mélange stœchiométrique, ce qui a pour conséquence de créer une enthalpie de réaction ΔH la plus importante, et une valeur maximale de température de transition vitreuse du mélange réticulé (lors du refroidissement, puis lors du deuxième passage en montée de température). Nous nous intéressons par conséquent à ces trois paramètres, que nous pouvons observer sur le thermogramme de la Figure III.

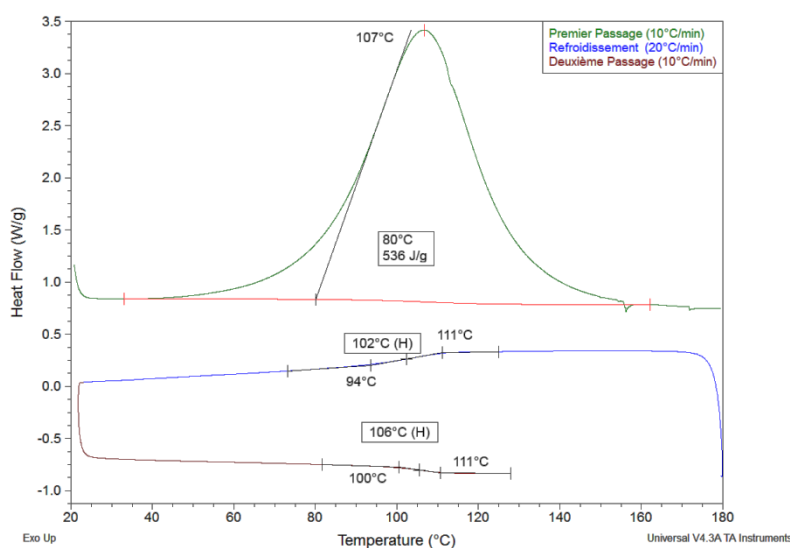


Figure III : Paramètres étudiés pour déterminer les proportions stœchiométriques du système DGEBA/DAMP

Ce thermogramme est obtenu à l'aide d'un DSC (Differential Scanning Calorimeter) Q-100 de la société TA Instrument. Les mélanges (environ 10 mg) sont analysés sous atmosphère inerte (gaz N_2). Les essais sont constitués d'une 1^{ère} étape de chauffe de 20°C à 180°C à une vitesse de 10°C/min, suivie d'une étape de refroidissement de 180°C à 20°C à 20°C/min. La dernière étape est une 2^{ème} chauffe de 20°C à 130°C avec une vitesse de 10°C/min. L'enthalpie de réaction ΔH est déterminée en intégrant le pic exothermique lors du premier passage en montée de température. Les deux températures de transition vitreuse sont calculées par la méthode des tangentes à mi-hauteur. Nous pouvons noter une différence entre la Tg en refroidissement et la Tg en 2^{ème} montée de température. Cet écart est dû aux vitesses différentes lors de l'étape de chauffe et l'étape de refroidissement.

L'évolution des températures de transition vitreuse en fonction de la fraction massique de DAMP est présentée Figure IV:

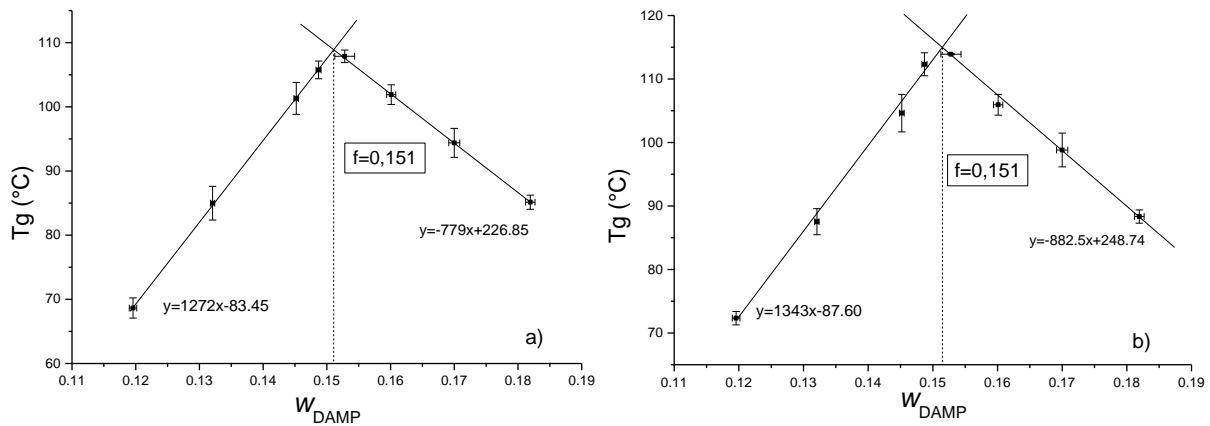


Figure IV : Evolution de la température de transition vitreuse en fonction de la fraction massique de DAMP, lors du refroidissement (a), et du deuxième passage (b)

Dans les deux cas, l'intersection des droites correspond à la T_g du mélange stœchiométrique obtenu pour une fraction massique de DAMP égale à 0,151.

A partir de ces résultats, le mélange stœchiométrique DGEBA/DAMP va subir une étape de mise en œuvre, ainsi qu'un processus de réticulation contrôlé.

2. Protocole de réticulation

Le but du processus de réticulation contrôlé est de créer un réseau tridimensionnel totalement réticulé et homogène. Pour cela, nous sommes partis de l'étude effectuée par Dang-Dan Nguyen sur des résines DGEBA/TETA [1], et nous avons adapté le protocole de réticulation afin de prendre en compte les variations de propriétés entre les deux résines. En effet, Tcharkhtchi *et al* [9] préconisent de prendre la température du premier palier de cuisson correspondant à 15% de la hauteur du pic avant le maximum exothermique (80°C dans notre cas), et la température du second palier à 50% du pic après le maximum de l'exotherme (120°C dans notre cas) (Figure V).

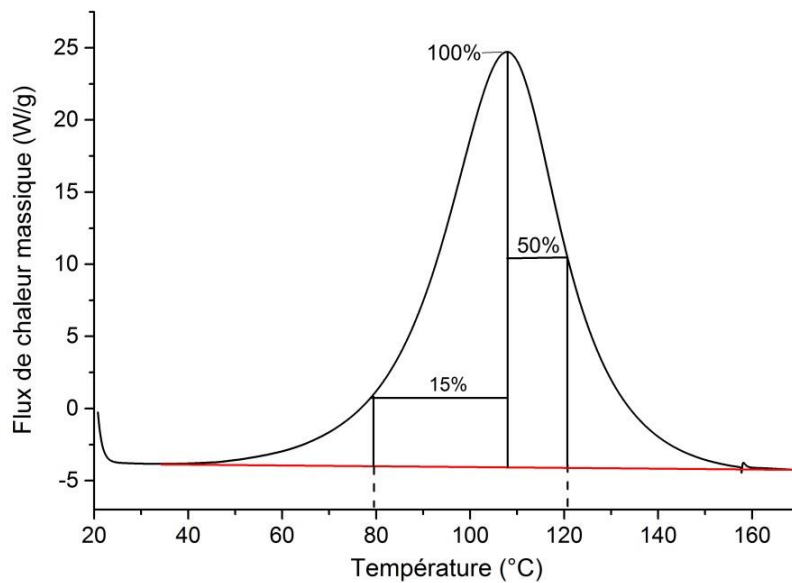


Figure V :Détermination des températures de paliers de cuisson d'après Tcharkhtchi [9]

Nous choisissons de rajouter à ces deux paliers de cuisson, un palier à 30°C, ainsi que deux paliers intermédiaires (60°C et 100°C) afin d'éviter l'apparition d'un phénomène de vitrification lors de la cuisson, ce qui bloquerait le processus de réticulation [4].

Après plusieurs expériences préliminaires, un protocole de réticulation optimal a été choisi, et présenté Figure VI.

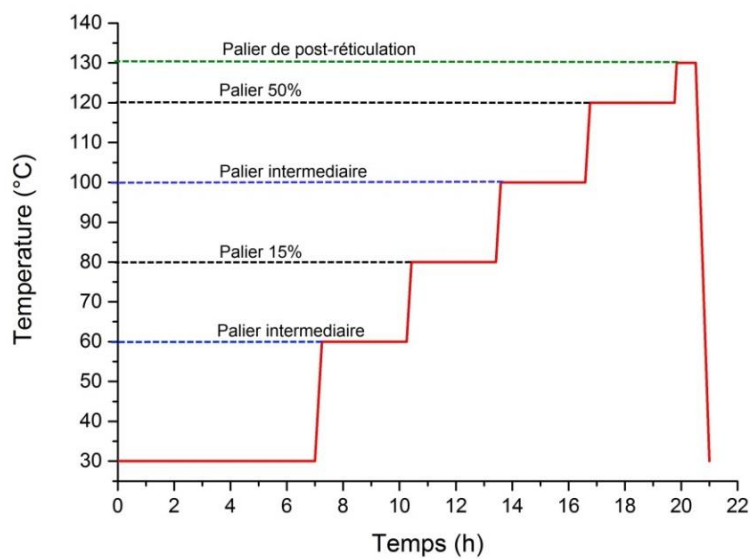


Figure VI : Protocole de réticulation du système stœchiométrique DGEBA/DAMP

Ce protocole est réalisé dans une étuve programmable de la marque WEISS Type WK-180/40. La première étape (7h à 30°C) permet une réticulation modérée qui donne au matériau le temps de se stabiliser, et permet aussi l'évacuation de bulles emprisonnées dans le mélange. Les autres étapes permettent la réticulation graduelle et contrôlée du matériau, et ont toutes une durée de 3h. Les vitesses de chauffe entre les paliers de réticulation sont toutes de 2°C/min. Enfin, une dernière étape courte (1h) s'effectue à 130°C ($T_g = 122^\circ\text{C}$), ce qui place le matériau dans une phase caoutchoutique, permettant à notre matériau de se trouver dans un état d'équilibre thermodynamique [10, 11]. Le matériau est finalement refroidi rapidement à la vitesse de 10°C/min, empêchant l'apparition de phénomène de vieillissement physique qui ne garantirait pas la reproductibilité des échantillons. Ce protocole permet la réticulation complète de notre matériau (cf. Partie II de ce chapitre).

3. Mise en œuvre des échantillons

La résine DGEBA/DAMP est mise en œuvre de deux façons : sous forme de films libres, et sous forme de revêtements déposés sur un substrat acier. Les films libres pourront nous renseigner sur le comportement propre de la résine, et donc sur ses propriétés intrinsèques. Les revêtements pourront nous éclairer sur le comportement en vieillissement hygrothermique soumis à une contrainte viscoélastique, ainsi que sur les interactions polymère-métal. Le protocole de réticulation reste le même quel que soit le type de mise en œuvre.

Les films libres sont conçus à partir du mélange stœchiométrique DGEBA/DAMP défini précédemment. Cette étape s'effectue à température ambiante jusqu'à l'obtention d'un liquide homogène. Une étape de dégazage est ensuite nécessaire pour éliminer les bulles introduites lors du mélange. Elle s'effectue dans une étuve à 50°C sous vide. Le mélange est ensuite déposé entre deux plaques d'aluminium recouvertes de films en téflon, préalablement nettoyés à l'acétone. Des cales sont ajoutées entre les plaques afin de permettre le contrôle de l'épaisseur des films libres. Cette épaisseur est de $100 \pm 20 \mu\text{m}$. Le montage est ensuite placé dans une étuve pour y subir le protocole de réticulation (Figure VI).

Les revêtements polymères sont mis en œuvre de la même manière que les films libres, cependant, une plaque d'acier est insérée dans le montage et le mélange est déposé sur cette plaque, ce qui permettra d'avoir une plaque d'acier dont une des deux faces est totalement recouverte par le revêtement polymère. L'ajout de cales permet encore une fois l'obtention d'une épaisseur de $100 \pm 10 \mu\text{m}$.

L'acier utilisé comme substrat pour cette étude est un acier doux type E-24 laminé à froid (Plaque Q-Planel, type R). La composition chimique est détaillée dans le Tableau IV.

Tableau IV : Composition chimique du substrat acier de type E-24 (Q-Panel Lab Product)

Composition	Mn	C	P	S	Fe
Pourcentage Massique	0,25-0,6 max	0,13 max	0,04	0,05	Bal.

Lorsque la mise en œuvre est achevée, les échantillons (films libres et revêtements) sont stockés dans des dessiccateurs sous vide contenant des gels de silice. Ce type de stockage est nécessaire pour éviter l'absorption d'humidité contenue dans l'air, ce qui entraînerait des modifications de notre matériau d'étude.

II. Caractérisation des films libres DGEBA/DAMP à l'état non vieilli. Comparaison avec le système DGEBA/TETA

A. Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Le système DGEBA/DAMP est caractérisé par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier de la marque NICOLET Magna IR 760. Le système est caractérisé en mode Réflexion Totale Atténué (ATR). Le spectre obtenu permet de nous renseigner sur la structure chimique et le type de liaison de notre réseau. Ce spectre est comparé avec celui obtenu pour le système DGEBA/TETA. Les deux spectres sont présentés Figure VII.

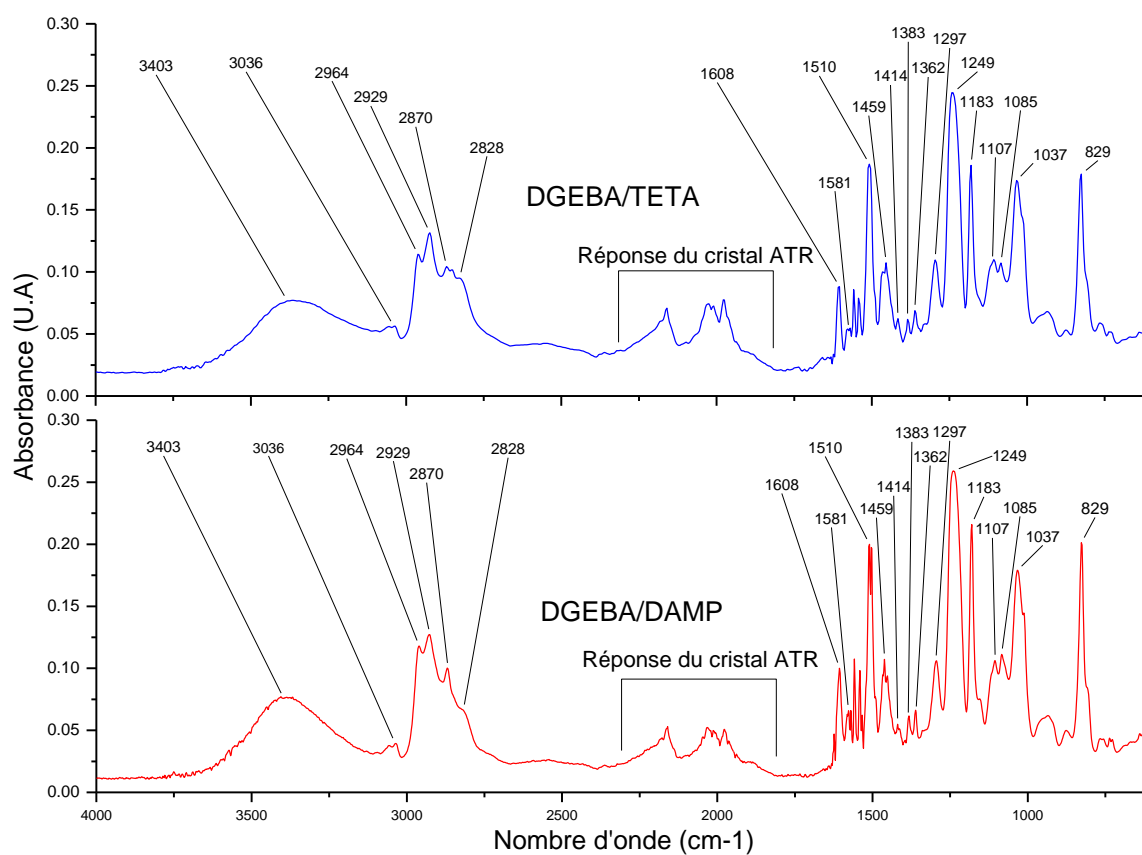


Figure VII : Spectres IRTF des systèmes DGEBA/TETA et DGEBA/DAMP

Les spectres des systèmes DGEBA/DAMP et DGEBA/TETA ne présentent aucune différence significative au niveau des bandes principales d'absorption infrarouge. Elles sont présentées dans le Tableau V pour les deux systèmes, et sont en accord avec la littérature concernant les résines époxy [3, 12, 13].

Tableau V : Principales bandes d'absorption infrarouge des systèmes DGEBA/DAMP et DGEBA/TETA[1]

Nombre d'onde (cm^{-1})	Attribution
3403	$\nu_{\text{O-H}} \dots$ (alcool)
3036	$\nu_{\text{C-H}}$ aromatique
2964	$\nu_{\text{C-H}}$ aliphatique
2929	
2870	
2828	$\nu_{\text{C-H}}$ (CH_2 des amines aliphatiques)
1608	$\nu_{\text{C=C}}$ aromatique
1581	
1510	
1459	δ_{CH_2} cisaillement
1414	δ_{OH} (alcool)
1383	δ_{CH_2} sym. (torsion)
1362	
1297	δ_{CH_2} asym. (wagg)
1249	$\nu_{\text{C}(\emptyset) - \text{OC}(\text{alkyl})}$ éther
1183	$\delta_{\text{CH}(\emptyset - \text{O})} + \nu_{\text{C}(\emptyset) - \text{OC}(\text{alkyl})}$
1107	$\nu_{\text{C-OH}} \dots$ (alcool)
1085	$\nu_{\text{C-OH}}$ (alcool)
1037	$\nu_{\text{C}(\emptyset)\text{O} - \text{C}(\text{alkyl})}$ éther
829	γ_{OH} alcool (hors du plan) γ_{CH} aromatique $\delta_{\text{C-O-}\emptyset}$ éther

Nous pouvons remarquer sur ces spectres l'absence de la bande d'absorption située vers 915 cm^{-1} , caractéristique de la vibration du cycle époxyde. Par conséquent, nous pouvons en conclure que le système DGEGBA/DAMP est totalement réticulé (de façon identique au système DGEBA/TETA), et que les deux systèmes présentent les mêmes fonctions chimiques. Le changement de durcisseur n'implique aucun changement concernant la nature chimique du matériau. Seule la structure tridimensionnelle résultante de la réticulation complète du système diffère à cause de l'éloignement plus important des nœuds de réticulation les uns par rapport aux autres dans le cas du système DGEBA/DAMP.

B. Température de Transition Vitreuse

1. Analyse par méthode thermique

La résine DGEBA/DAMP est analysée par DSC afin de remonter aux paramètres traduisant le comportement thermique de celle-ci. Les échantillons (environ 10 mg) sont analysés sous atmosphère inerte (gaz N₂), avec une rampe de température de 10°C/min allant de 20°C à 180°C. Une deuxième rampe identique est effectuée sur l'échantillon, après une étape de refroidissement à 20°C/min. Ces analyses ont été réalisées sur un ensemble de 5 échantillons. Le thermogramme obtenu est présenté Figure VIII.

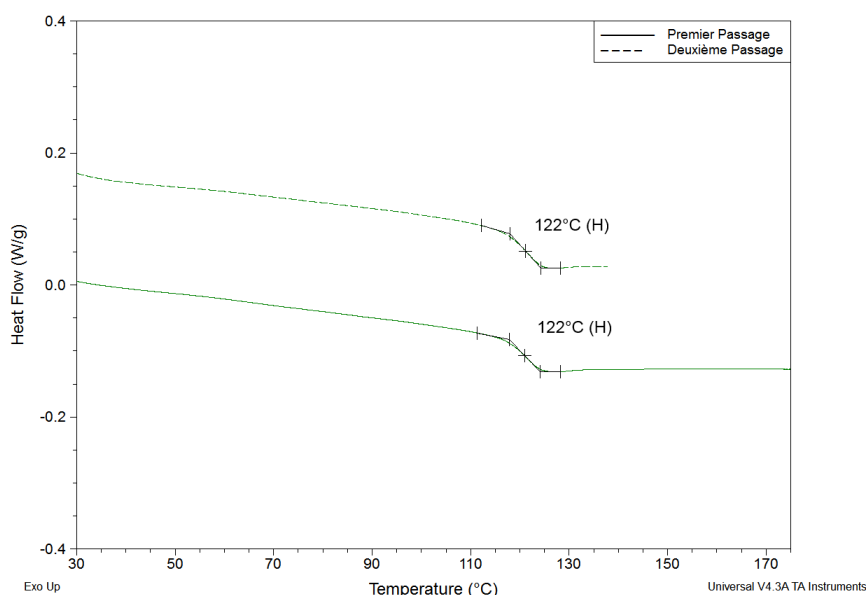


Figure VIII : Thermogramme DSC de la résine DGEBA/DAMP

Le thermogramme obtenu lors du premier passage, nous indique une valeur de T_g égale à 122±1°C. De plus, nous n'observons pas de pic exothermique représentant une enthalpie de réaction résiduelle, ce qui nous laisse penser que le matériau est totalement réticulé. Ceci est confirmé par la valeur de T_g obtenue au second passage, identique à la valeur lors du premier passage.

L'échantillon ne montre aucun phénomène de relaxation structurale de la résine après le cycle de cuisson puisqu'il n'y a pas apparition d'un pic endothermique juste après la T_g. Ceci est la conséquence du cycle de cuisson où, pour éviter l'apparition de ce

phénomène, une étape de post réticulation a été définie avec une température de cuisson supérieure à celle de la transition vitreuse, suivie d'un refroidissement rapide.

Il est important de noter que la T_g du système DGEBA/TETA est de 130°C, ce qui est supérieure à celle de notre système DGEBA/DAMP. La température de transition vitreuse est définie comme étant la température où les mouvements de segments de macromolécules deviennent plus faciles et plus nombreux que dans la zone vitreuse. Par ailleurs, lorsque les chaînes macromoléculaires sont moins liées les unes aux autres par des nœuds chimiques de réticulation, elles vibrent plus facilement sous l'effet de la température, c'est-à-dire pour des températures de transitions vitreuse plus faibles [14]. Par conséquent, la valeur plus faible de T_g du système DGEBA/DAMP apparaît comme étant une conséquence de la plus grande distance entre nœuds de réticulation de ce système vis-à-vis du système DGEBA/TETA.

2. Analyse par méthode thermomécanique

Dans le but de valider ces résultats, des essais thermomécaniques ont été effectués à l'aide d'une DMA de la marque TA instruments (Modèle Q800). Ces essais permettent de déterminer les différentes relaxations de notre matériau. Nous pouvons ainsi caractériser la température de relaxation principale α et la présence de relaxations secondaires.

Nous choisissons de mettre en évidence ces caractéristiques à partir de l'évolution du facteur d'amortissement $\tan(\delta)$, correspondant au rapport du module de perte (E'') sur le module de conservation (E'). Les essais sont effectués en mode tension simple sur 5 films libres de forme parallélépipédiques (environ 15mm*5mm*0,1mm). Ces échantillons sont soumis à une amplitude de déformation de 15 μm pour une fréquence de 1 Hz, avec un balayage en température de -100°C à +180°C à la vitesse de 3°C/min. Un second balayage en température est effectué, après refroidissement de l'échantillon. Les résultats sont présentés Figure IX.

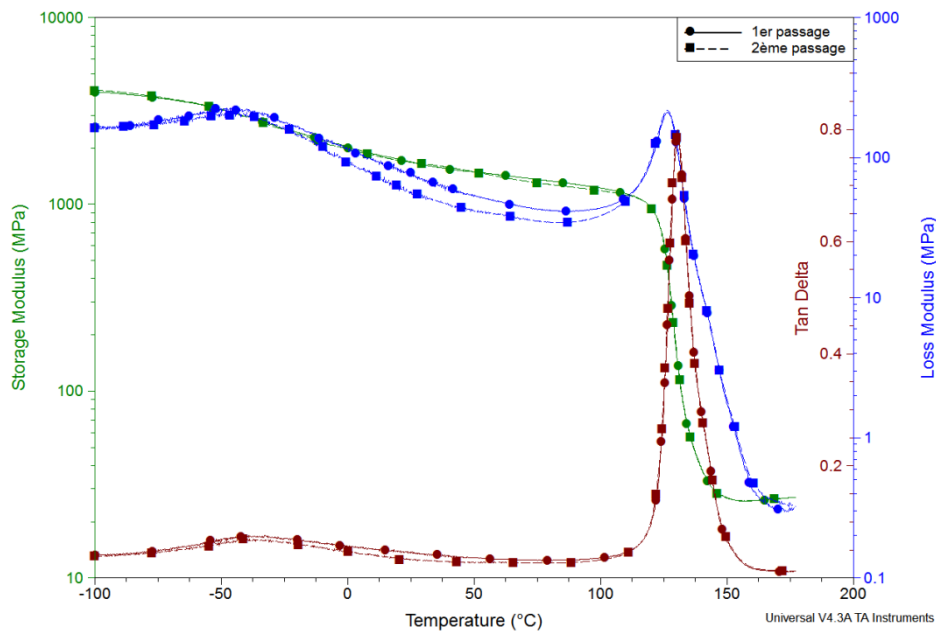


Figure IX : Evolution des modules de conservation (E'), de perte (E'') et de $\tan(\delta)$ en fonction de la température, pour le système DGEBA/DAMP.

Nous pouvons observer deux relaxations dans notre matériau. La relaxation principale (α), correspondant à la transition vitreuse, se produit à la température de $130 \pm 1^\circ\text{C}$ ($\tan \delta$). La valeur obtenue par DMA diffère de celle obtenue par DSC ($T_{gDSC} = 122^\circ\text{C}$). En effet, la DSC considère les grandeurs thermodynamiques du système (influencées par la vitesse de changement de température), alors que la DMA accède aux grandeurs thermomécaniques du matériau (influencées par la fréquence de sollicitation mécanique). De plus, la T_g du système DGEBA/DAMP est inférieure à celle du système DGEBA/TETA (144°C ($\tan \delta$)), étudié précédemment au laboratoire [1]. Ceci est attribuable à la plus grande distance entre nœuds de réticulation dans le cas du système DGEBA/DAMP comparée au système DGEBA/TETA. En effet, cette relaxation principale correspond au passage d'une structure moléculaire figée mécaniquement (état vitreux) à une structure mécaniquement mobile (état caoutchoutique). Par conséquent, plus le matériau possède des nœuds de réticulation éloignés les uns des autres (et par conséquent une mobilité structurale plus grande), plus il est facile de le rendre mécaniquement mobile. Cela se traduit par une température de transition vitreuse plus faible.

L'analyse thermomécanique met en évidence une autre relaxation, à la température de -35°C (Tan δ), qualifiée de relaxation secondaire ou sous-vitreuse, et appelée relaxation β dans la littérature [2, 4, 5, 15]. L'apparition de cette relaxation peut provenir des vibrations des groupements hydroxypropyléther et des mouvements des nœuds de réticulation [2, 16-18]. Cette relaxation semble influencer certaines propriétés mécaniques comme la résilience ou la ténacité, mais aussi le module élastique [19-21].

Concernant le second balayage en température, nous n'observons aucun changement au niveau de la relaxation principale α et secondaire β (Paramètre Tan δ). Cela confirme le caractère totalement réticulé du système DGEBA/DAMP visible en DSC.

C. Densité de réticulation

Les essais thermomécaniques réalisés précédemment nous permettent d'estimer la concentration ν' de chaînes élastiquement actives par unité de volume de notre matériau (exprimé en mol/m³) [22], telle que :

$$\nu' = \frac{\rho}{M_c} \quad (II.4)$$

Avec ρ la masse volumique et M_c la masse molaire moyenne d'une chaîne macromoléculaire entre deux nœuds de réticulation.

Par ailleurs, nous pouvons déterminer la densité de réticulation x à partir de ν' grâce à la relation (II.5) :

$$x = \frac{2 \cdot \nu'}{f \cdot \rho} \quad (II.5)$$

avec f la fonctionnalité du nœud de réticulation considéré, et ρ la masse volumique.

Grace à la théorie de l'élasticité caoutchoutique [22-24], nous pouvons relier le module de conservation E_r' dans le domaine caoutchoutique à la concentration en chaînes élastiquement actives avec l'équation (II.6) :

$$E_r' = 3\phi\nu'RT \quad (\text{II.6})$$

Où R est la constante des gaz parfaits, T la température considérée pour la valeur de E' et ϕ le facteur de front.

La température à considérer est habituellement celle à T_g+30K [25]. Le facteur de front est généralement considéré comme étant égal à 1 [26-29]. Les résultats concernant ces essais sont présentés Tableau VI :

Tableau VI : Module de conservation caoutchoutique et densité de réticulation des systèmes DGEBA/DAMP et DGEBA/TETA.

Système	E_r' (Pa)	ν' (mol/m ³)	X_{exp} (mol/kg)*	$X_{theorique}$ (mol/kg)*
DGEBA/DAMP	$2,7 \times 10^7$	2460 ± 80	2,05	2,51
DGEBA/TETA[1]	$4,0 \times 10^7$	3230	3,78	3,43

* les masses volumiques considérées pour des systèmes DGEBA/DAMP et DGEBA/TETA sont respectivement de 1200 kg/m³ et 1137 kg/m³ [1].

Nous pouvons constater que la résine DGEBA/DAMP présente une densité de réticulation plus faible que la résine DGEBA/TETA. Si nous comparons les densités de réticulations expérimentales et théoriques, nous constatons qu'il y a un bon accord entre celles-ci, bien que les valeurs soient différentes. Ceci s'expliquent logiquement par le caractère non idéal des réseaux DGEBA/DAMP et DGEBA/TETA (cf. III.D.1 du chapitre I).

Par la suite, nous considérons la densité de réticulation comme paramètre différenciant les deux systèmes étudiés, en complément de la fraction de volume libre.

D. Fraction de volume libre

Afin de pouvoir quantifier la fraction de volume libre de notre système DGEBA/DAMP et de la comparer à celle du système DGEBA/TETA, nous réalisons des essais DMA en tension et en multifréquences. Les fréquences utilisées sont de 0,1 ; 0,2 ; 0,3 ; 0,5 ; 1 ; 2 ; 3 ; 5 ; 10 ; 20 ; 30 ; 40 ; 50 Hz, et les 5 échantillons utilisés subissent une déformation sinusoïdale d'amplitude égale à 15 µm.

Pour exprimer la fraction de volume libre, nous utilisons la relation temps de relaxation/température proposé par William-Landel-Ferry [30] (Equation (II.7)):

$$\log a_T = \log \left(\frac{\tau}{\tau_g} \right) = \frac{-C_1(T - T_g)}{C_2 + (T - T_g)} \quad (\text{II.7})$$

où - a_T est le facteur de déplacement

- C_1 et C_2 sont les deux coefficients d'ajustement de la loi WLF.

C_1 est relié à la fraction de volume libre f_0 de la résine par la relation (II.8):

$$C_1 = \frac{B}{2,303 \times f_0} \quad (\text{II.8})$$

avec B représentant un coefficient proche de 1 [24].

La fraction de volume libre ainsi calculée correspond à la fraction de volume libre de notre système dans l'état de référence, c'est-à-dire à température $T=T_g$. La signification physique de ce paramètre a été discutée dans la partie III.D.3 du chapitre I.

Grâce aux relations (II.7) et (II.8), les fractions de volumes libres sont exprimées dans le Tableau VII pour les systèmes DGEBA/DAMP et DGEBA/TETA.

Tableau VII : Paramètres C_1 et fraction de volume libre des résines DGEBA/DAMP et DGEBA/TETA

Système	C_1	f_0
DGEBA/DAMP	10 ± 1	$4,3 \pm 0,6 \%$
DGEBA/TETA[1]	24 ± 6	$1,8 \pm 0,4 \%$

Les deux systèmes présentent un écart significatif concernant leurs fractions de volume libre. En effet, la fraction du système DGEBA/DAMP est 2,4 fois plus élevée que celle du système DGEBA/TETA. Ce résultat est une conséquence de la baisse de la densité de réticulation, ce qui est en accord avec la littérature [31]. En effet, plus la densité de réticulation diminue, plus la fraction de volume libre augmente.

E. Comportement mécanique

1. Elasticité et comportement à rupture

Les propriétés d'élasticité et le comportement à rupture du système DGEBA/DAMP ont été caractérisés par des essais de traction à rupture effectués à l'aide de la DMA sur 5 échantillons de forme parallélépipédiques. Après une étape d'isotherme à 35°C sans application de contrainte pendant 24h, le film libre DGEBA/DAMP ainsi à l'équilibre, est sollicité avec une vitesse de contrainte constante égale à 10 MPa/min jusqu'à rupture du matériau. Les résultats sont comparés avec ceux issus du système DGEBA/TETA, et présentés sur la Figure X.

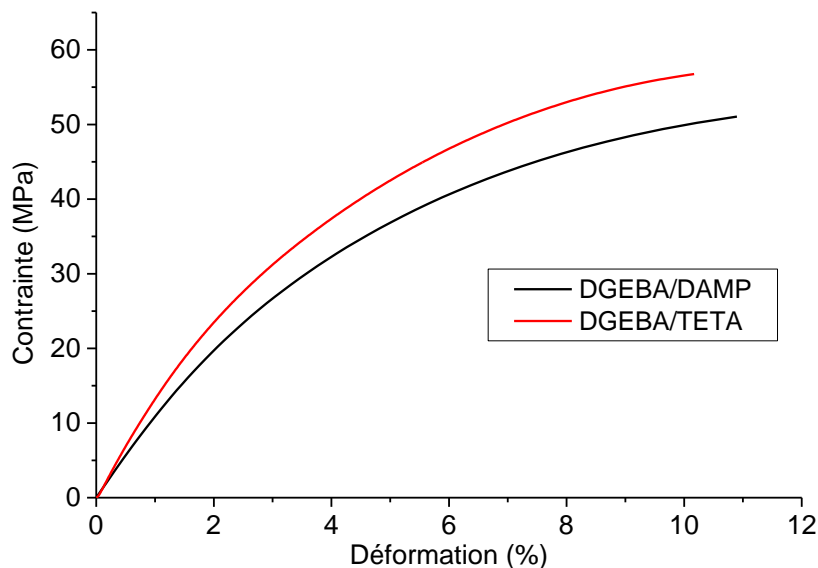


Figure X : Courbe de contrainte-déformation des résines DGEBA/DAMP et DGEBA/TETA

Nous pouvons observer sur cette figure un comportement fragile des deux systèmes étudiés. A partir de ces résultats, nous pouvons exprimer le module d'Young (E) représentant la rigidité du matériau, la contrainte à rupture (σ_{rupt}) et la déformation à rupture (ϵ_{rupt}) décrivant le comportement à rupture. Ces paramètres sont exprimés dans le Tableau VIII.

Tableau VIII : Propriétés mécaniques des résines DGEBA/DAMP et DGEBA/TETA

	DGEBA/DAMP	DGEBA/TETA[1]
Module d'Young E	2145 ± 55 MPa	2800 ± 60 MPa
σ_{rupt}	53 ± 3 MPa	57 ± 2 MPa
ϵ_{rupt}	11 ± 0,8 %	10 ± 0,5 %

Le module d'Young est déterminé en calculant le coefficient directeur de la partie linéaire de la courbe de contrainte-déformation pour des faibles déformations, correspondant au domaine élastique linéaire. La valeur de ce module est plus faible dans le cas du système DGEBA/DAMP, traduisant une plus grande souplesse de ce matériau comparé au système DGEBA/TETA, ce qui est en accord avec la littérature [32]. Une interprétation possible est une baisse de la densité de réticulation, rendant les liaisons de Van-der-Waals entre les macromolécules moins nombreuses, et diminuant ainsi la rigidité du matériau [33, 34].

Concernant la contrainte et la déformation à rupture, nous observons peu de changements entre les deux systèmes étudiés. Les paramètres influant sur les mécanismes de rupture ne sont pas clairement définis dans la littérature [4]. Néanmoins, il semblerait que la baisse de densité de réticulation augmente la résistance du matériau [35].

2. Domaines élasto-visco-plastique

Les paramètres issus des essais de traction à rupture ne sont pas suffisant à eux seuls pour traduire le comportement de notre matériau. C'est pourquoi nous nous intéressons au comportement élasto-visco-plastique (E-VE-VP) du système DGEBA/DAMP. Ces paramètres sont identifiables grâce à des essais de charge-décharge-recouvrance effectués à l'aide de la DMA.

Le protocole utilisé lors de ces tests est composé de plusieurs étapes. Après une étape d'isotherme à 35°C permettant l'état d'équilibre mécanique de notre matériau (cf. II.E.1), celui-ci subit une charge à une vitesse de contrainte de 10 MPa/min jusqu'à une valeur de contrainte notée σ_{max} fixe, permettant d'atteindre différents états de charge de notre matériau. Une fois cette valeur de contrainte atteinte, une étape de décharge de notre matériau est effectuée à la vitesse de contrainte de 10 MPa/min, jusqu'à une valeur de

contrainte nulle. Celle-ci est finalement maintenue afin de suivre l'évolution de la déformation au cours de temps, et donc d'identifier la recouvrance du système DGEBA/DAMP (Figure XI).

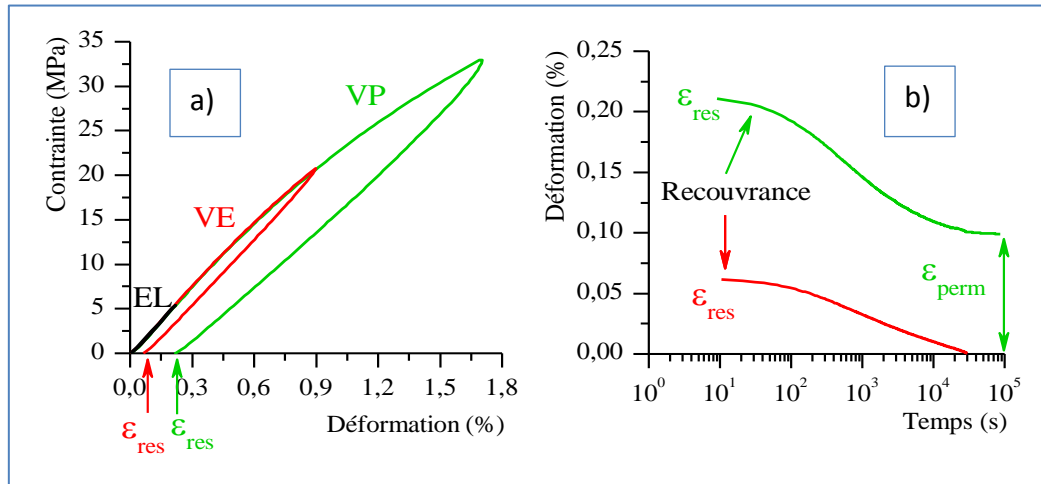


Figure XI : Principe d'essais de charge-décharge-recouvrance effectués sur des résines époxy[1] : a) courbes de contrainte-déformation ; b) recouvrance en fonction du temps

Plusieurs cas de figures se présentent lors de ces essais :

- I. Lorsque la contrainte appliquée σ_{max} est faible, la déformation résultante est très faible, impliquant une recouvrance instantanée pendant l'étape de décharge du matériau. Ce cas est caractéristique de la présence d'un domaine élastique (E). Dans ce cas, la résine recouvre instantanément ses propriétés mécaniques après l'essai (processus réversible) (cf courbe noire de la Figure XI).
- II. Si la contrainte appliquée est un peu plus élevée, la déformation résultante augmente, et la déformation enregistrée après la décharge n'est plus nulle (apparition d'une déformation résiduelle ϵ_{res}). Cette déformation tend vers 0 au cours du temps, ce qui est représentatif d'un comportement visco-élastique (VE). En effet, le matériau a besoin d'un certain temps pour recouvrir ses propriétés mécaniques après charge (processus réversible) (cf. courbe rouge de la Figure XI).
- III. Un dernier cas de figure existe lorsque la contrainte appliquée est élevée, impliquant une déformation élevée. En effet, il y a apparition d'une déformation résiduelle non nulle, celle-ci ne tend plus vers 0 au cours du temps mais tend

vers une valeur constante appelée déformation permanente ε_{perm} (cf. courbe verte de la Figure XI). Ce comportement est caractéristique du domaine visco-plastique (processus irréversible). Ce domaine est le siège de changements irréversibles des propriétés mécaniques et structurales du matériau polymère étudié. Ces changements sont dus aux mouvements des chaînes macromoléculaires (présents également dans les domaines E et VE) et aux ruptures de liaisons au sein du réseau polymère [36].

Les essais effectués sur la résine DGEBA/DAMP permettent d'exprimer la déformation résiduelle ε_{res} et permanente ε_{perm} en fonction de la contrainte appliquée (Figure XII). Ces valeurs sont comparées à celles obtenues pour la résine DGEBA/TETA (Figure XIII).

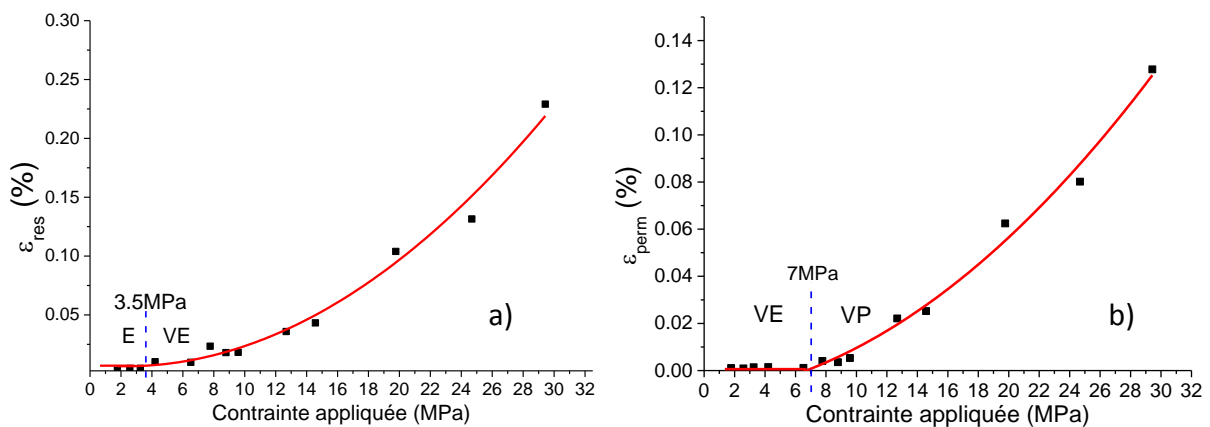


Figure XII : Evolution de la déformation résiduelle (a) et permanente(b) de la résine DGEBA/DAMP en fonction de la contrainte appliquée

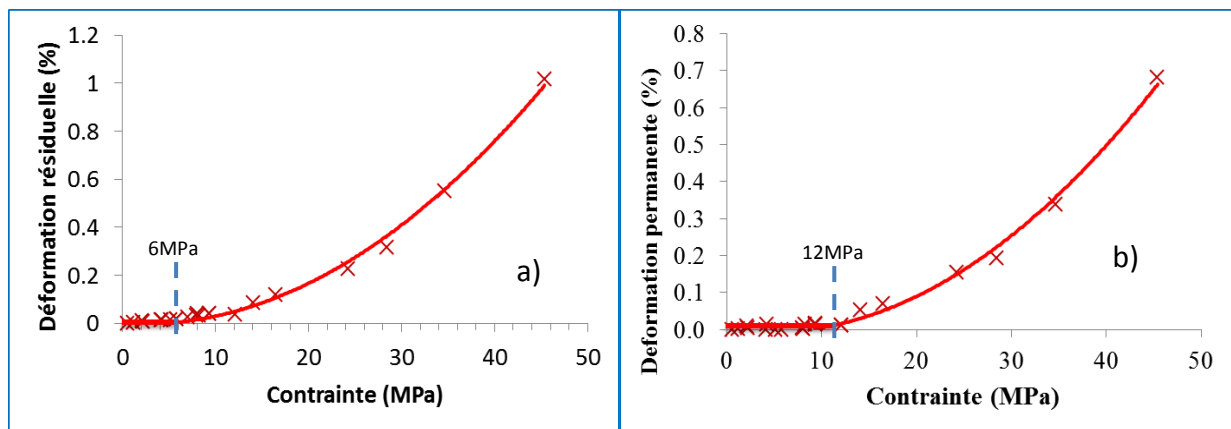


Figure XIII : Evolution de la déformation résiduelle (a) et permanente(b) de la résine DGEBA/TETA en fonction de la contrainte appliquée [1]

Ces évolutions nous permettent d'identifier les limites E/VE et VE/VP, et par conséquent, de mettre en évidence l'étendue des domaines élasto-visco-plastique. Les paramètres marquant les limites E/VE et VE/VP sont présentés dans le Tableau IX.

Tableau IX : Paramètres décrivant les limites E/VE et VE/VP des résines DGEBA/DAMP et DGEBA/TETA

	DGEBA/DAMP	DGEBA/TETA[1]
$\sigma_{E/VE}$	$3,5 \pm 0,5$ MPa	$6 \pm 0,5$ MPa
$\sigma_{VE/VP}$	7 ± 1 MPa	12 ± 1 MPa
$\epsilon_{E/VE}$	$0,19 \pm 0,05\%$	$0,32 \pm 0,05\%$
$\epsilon_{VE/VP}$	$0,44 \pm 0,05\%$	$0,70 \pm 0,11\%$

Ces paramètres nous montrent que les domaines élastique et viscoélastique du système DGEBA/DAMP sont moins étendus que ceux du système DGEBA/TETA. En effet, on observe des valeurs de contrainte et de déformation limites inférieures dans le cas de la résine DGEBA/DAMP.

Afin de comprendre ces différences, il faut rappeler que les déformations ayant lieu dans le matériau sont de plusieurs types. Les déformations élastiques mettent en jeu des distorsions d'angles de valence et des augmentations de distances interatomiques. Les déformations viscoélastiques sont quant à elles dues à l'étirement des chaînes macromoléculaires et à des réorientations de ces chaînes. Les déformations plastiques sont le siège de déplacement de ces chaînes macromoléculaires les unes par rapport aux autres, et de rupture de liaisons moléculaires [14].

Par conséquent, on peut expliquer les plus faibles valeurs de déformation et contrainte limites E/VE du système DGEBA/DAMP par le fait que le réseau présente une densité de réticulation plus faible, entraînant une rigidité plus faible. Cela produit plus facilement des étirements des chaînes macromoléculaires et des réorientations, il faut donc moins d'énergie pour développer ces phénomènes, et donc moins de contraintes. Concernant les valeurs plus faibles de déformation et de contrainte limites VE/VP de la résine DGEBA/DAMP, la même cause peut expliquer ces valeurs. En effet, le réseau possédant une densité de réticulation et une rigidité plus faible, moins d'énergie est nécessaire pour créer un écoulement visqueux, et pour entraîner des ruptures de liaisons moléculaires.

3. Volume d'activation

La détermination des volumes d'activation nous permet d'étudier les processus thermodynamiques mis en jeu lors de comportement viscoélastique et viscoplastique de notre matériau. Le volume d'activation peut être décrit grâce la théorie d'écoulement d'Eyring [37] appliquée au matériau polymère [38, 39]. Ce volume d'activation est représentatif du volume de segments de chaines (entre deux nœuds de réticulation) qui doivent se déplacer pour créer un écoulement plastique. Le volume d'activation étant associé aux sauts des segments de chaines autour de la barrière d'énergie, il peut être caractérisé par le produit entre un vecteur de déplacement et l'aire balayée par le segment de chaines situé au sommet de sa barrière lors de son écoulement plastique [40-43]. Par conséquent, nous pouvons relier le volume d'activation V_a à la sensibilité de la vitesse de déformation de la contrainte d'écoulement pour une température T et une microstructure μS donnée. Dans le cas de relaxation de contrainte, ce volume est donné par la relation (II.9):

$$V_a = kT \cdot \left(\frac{\partial \ln(\dot{\epsilon}_v)}{\partial \sigma} \right)_{\mu S, T} \quad (\text{II.9})$$

$$\text{avec } \dot{\epsilon}_v = -\dot{\sigma}/E \quad (\text{II.10})$$

où k_B est la constante de Boltzmann, $\dot{\epsilon}_v$ et $\dot{\sigma}$ sont respectivement la vitesse de déformation et la vitesse de contrainte, et E est le module d'Young.

Différents essais de relaxation de contrainte ont été effectués en suivant un protocole expérimental identique. Ce protocole consiste en une première étape d'isotherme à 35°C pendant 24h afin de stabiliser l'échantillon. Nous appliquons ensuite une déformation imposée restant constante durant tout l'essai. L'évolution de la contrainte est finalement enregistrée pendant la relaxation de contrainte. Les données récoltées nous permettent ensuite d'exprimer l'évolution de la vitesse de déformation en fonction de la contrainte. Ces grandeurs nous permettent de calculer la sensibilité de la vitesse de déformation et finalement le volume d'activation de notre système.

En répétant ces essais pour diverses valeurs de déformation imposées, nous pouvons déterminer plusieurs valeurs de volumes d'activation et ainsi suivre leurs évolutions avec la sollicitation imposée. Étant donné que les deux matériaux étudiés possèdent des rigidités différentes, il est plus judicieux de traiter cette évolution en fonction de la contrainte initiale σ_0 résultante de la déformation imposée, divisée par le module d'Young E . De plus, l'étude de cette évolution doit tenir compte des domaines visco-élastique et visco-plastique des deux systèmes étudiés. Cette évolution est présentée Figure XIV.

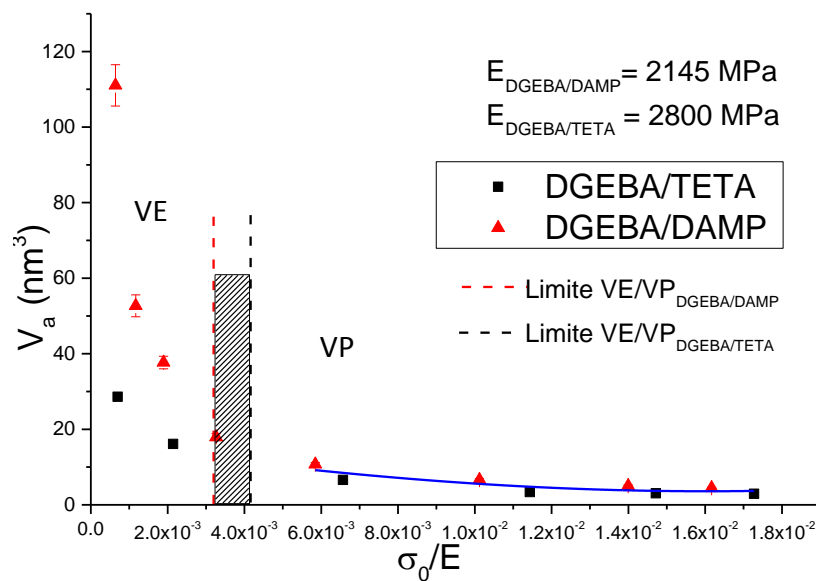


Figure XIV : Evolution du volume d'activation en fonction de σ_0/E pour les résines DGEBA/DAMP et DGEBA/TETA

L'évolution des volumes d'activation des deux systèmes est marquée par la présence des domaines visco-élastique et visco-plastique.

Dans le domaine visco-élastique, une différence de valeurs entre les deux systèmes est visible. Cette différence entre les deux résines est due à la différence de densité de réticulation. En effet, le système DGEBA/DAMP présente une densité de réticulation moins élevée, avec des masses molaires entre nœuds de réticulation plus grande, ce qui implique un plus grand degré de liberté des segments de chaînes entre ces nœuds. Or nous avons vu que les volumes d'activation représentent ce degré de liberté des segments de chaînes, ce qui entraîne par conséquent des valeurs de volumes d'activation plus élevées.

Dans le domaine visco-plastique, les deux systèmes enregistrent la même évolution de leurs volumes d'activation. En effet, les chaînes macromoléculaires sont étirées et contraintes de la même façon, quelle que soit la densité de réticulation. Les deux résines présentant une structure chimique similaire, leur degré de liberté à l'état étiré est similaire et par conséquent, les volumes d'activation sont similaires.

Si nous nous intéressons maintenant à l'évolution de ces volumes d'activation avec la sollicitation imposée, nous remarquons une décroissance de ces valeurs, quel que soit le système étudié. Cette évolution est néanmoins plus marquée dans le cas de la résine DGEBA/DAMP. Ce comportement peut être expliqué de deux façons. Tout d'abord, dans le domaine visco-élastique, les chaînes macromoléculaires sont dans leur état thermodynamique le plus favorable, avec un grand degré de liberté, ce qui se traduit par des valeurs de volumes d'activation élevées. Puis lorsque la sollicitation devient visco-plastique, les chaînes macromoléculaires se retrouvent dans un état thermodynamiquement défavorable car elles sont réorientées, étirées, et par conséquent, possèdent un plus faible degré de liberté. Il en résulte des valeurs de volumes d'activation plus faibles. Cet état défavorable évolue peu avec l'augmentation de la sollicitation visco-plastique, entraînant une faible évolution des volumes d'activation.

III. Synthèse

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à l'élaboration et à la caractérisation initiale du système stœchiométrique et totalement réticulé DGEBA/DAMP. Nous avons pu comparer ses propriétés physico-chimiques et mécaniques avec celles du système stœchiométrique et totalement réticulé DGEBA/TETA, étudié précédemment au laboratoire [1].

La première partie s'est intéressée à la stœchiométrie et à la mise en œuvre de notre système. Les divers protocoles d'élaboration et de cuisson ont été décrits.

La deuxième partie avait pour sujet la caractérisation initiale du système DGEBA/DAMP (avant vieillissement hygrothermique), ainsi que la comparaison des résultats avec ceux du système DGEBA/TETA. Les résultats concernant la spectroscopie IRTF ont montré que les deux systèmes possédaient la même nature chimique, la DSC quant à elle a mis en évidence une différence de T_g entre les deux systèmes, ce qui a été confirmé par DMA. Ces deux techniques ont permis de vérifier que nos échantillons étaient totalement réticulés et qu'ils ne présentaient pas de phénomènes de vieillissement physique. La DMA a aussi permis de caractériser la fraction de volume libre, qui est plus importante dans le cas de la résine DGEBA/DAMP.

Des différences de propriétés mécaniques ont pu être observées entre les deux systèmes étudiés. La plus faible densité de réticulation du système DGEBA/DAMP entraîne une plus faible rigidité de la structure, ce qui diminue le module d'Young du matériau. Néanmoins, les deux matériaux enregistrent des contraintes et des déformations à rupture similaires. Les domaines élasto-visco-plastique ont ensuite été déterminés à l'aide d'essais de charge-décharge-recouvrance. Les résultats montrent que le système DGEBA/DAMP possède des domaines élastique et viscoélastique moins étendus que ceux du système DGEBA/TETA, conséquence de la plus faible densité de réticulation.

Finalement, l'évolution des volumes d'activation du système DGEBA/DAMP a été suivie grâce à des essais de relaxation de contrainte, puis a été comparée à celle du système DGEBA/TETA. Les volumes d'activation décroissent avec la déformation appliquée pour les deux systèmes. A faible déformation, les volumes d'activation du système DGEBA/DAMP sont nettement supérieurs à ceux du système DGEBA/TETA, mais deviennent très proches pour des grandes déformations.

L'ensemble de ces résultats nous permettent de mieux appréhender le comportement physico-chimique et mécanique de notre système, tout en révélant des relations entre la structure du matériau et ses propriétés. Cela nous permettra de mieux comprendre les phénomènes de vieillissement de notre système, aussi bien sous forme de film libre que de revêtement déposé sur des substrats acier. Les différences mises en évidence à l'état initial entre les systèmes DGEBA/DAMP et DGEBA/TETA vont nous aider dans la compréhension des différences de comportement entre ces deux systèmes lors du vieillissement hygrothermique.

Références

- [1] D.D. Nguyen, Revêtements polymères sous contraintes environnementales couplées, Université de La Rochelle, La Rochelle, 2012.
- [2] F.G. Garcia, B.G. Soares, V.J.R.R. Pita, R. Sánchez, J. Rieumont, Mechanical properties of epoxy networks based on DGEBA and aliphatic amines, *Journal of Applied Polymer Science*, 106 (2007) 2047-2055.
- [3] Y. Malajati, Etude des mécanismes de photovieillissement de revêtements organiques anti-corrosion pour application comme peintures marines. Influence de l'eau, Université Blaise Pascal, 2009, pp. 246.
- [4] C. Barrere, F. Dal Maso, Epoxy Resins Crosslinked with Polyamines: Structure and Properties, *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP*, 52 (1997) 317-335.
- [5] P. Zinck, De la caractérisation micromécanique du vieillissement hydrothermique des interphases polyépoxyde - fibre de verre au comportement du composite unidirectionnel, 1999.
- [6] F. Fernandez-Nograro, A. Valea, R. Llano-Ponte, I. Mondragon, Dynamic and mechanical properties of dgeba/poly(propylene oxide) amine based epoxy resins as a function of stoichiometry, *European Polymer Journal*, 32 (1996) 257-266.
- [7] F. Bignotti, S. Pandini, F. Baldi, R. De Santis, Effect of the resin/hardener ratio on curing, structure and glass transition temperature of nanofilled epoxies, *Polymer Composites*, 32 (2011) 1034-1048.
- [8] Y. Calventus, S. Montserrat, J.M. Hutchinson, Enthalpy relaxation of non-stoichiometric epoxy-amine resins, *Polymer*, 42 (2001) 7081-7093.
- [9] A. Tcharkhtchi, P.Y. Bronnec, J. Verdu, Water absorption characteristics of diglycidylether of butane diol-3,5-diethyl-2,4-diaminotoluene networks, *Polymer*, 41 (2000) 5777-5785.
- [10] H. Arturo, Chapter 9 Thermosets, in: Z.D.C. Stephen (Ed.) *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*, Elsevier Science B.V., 2002, pp. 295-354.
- [11] G.M. Odegard, A. Bandyopadhyay, Physical aging of epoxy polymers and their composites, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 49 (2011) 1695-1716.
- [12] Y. Ngono, Y. Marechal, N. Mermilliod, Epoxy-Amine Reticulates Observed by Infrared Spectrometry. I: Hydration Process and Interaction Configurations of Embedded H₂O Molecules, *The Journal of Physical Chemistry B*, 103 (1999) 4979-4985.

- [13] Y. Ngono, Y. Maréchal, Epoxy-amine reticulates observed by infrared spectrometry. III. Modifications of the structure and hydration abilities after irradiation in a humid atmosphere, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 39 (2001) 1129-1136.
- [14] G.W. Ehrenstein, F. Montagne, *Matériaux polymères : structure, propriétés et applications*, Hermès Science Publications, Paris, 2000.
- [15] L. Barral, J. Cano, J. López, I. López-Bueno, P. Nogueira, M. Abad, C. Ramírez, Physical Aging of a Tetrafunctional/phenol Novolac Epoxy Mixture Cured with Diamine. DSC and DMA measurements, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 60 (2000) 391-399.
- [16] T. Takahama, P.H. Geil, The β relaxation behavior of bisphenol-type resins, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 20 (1982) 1979-1986.
- [17] J. Mijović, Time-dependent changes in mechanical properties of neat and reinforced epoxy resins, *Journal of Applied Polymer Science*, 27 (1982) 2919-2931.
- [18] Z. Petrović, N. Stojaković, Study of epoxy resin—filler interaction, *Polymer Composites*, 9 (1988) 42-50.
- [19] R.F. Boyer, Mechanical motions in amorphous and semi-crystalline polymers, *Polymer*, 17 (1976) 996-1008.
- [20] J. Daly, A. Britten, A. Garton, P.D. McLean, An additive for increasing the strength and modulus of amine-cured epoxy resins, *Journal of Applied Polymer Science*, 29 (1984) 1403-1414.
- [21] W. Dhaoui, Relation structure/propriétés des réticulats époxyde/amine, *Ecole Nationale Supérieure d'Art et Métiers*, 1988, pp. 151.
- [22] J. Verdu, Elasticité caoutchoutique, in: C. G'Sell, J.M. Haudin (Eds.) *Introduction à la mécanique des polymères*, Institut national polytechnique de Lorraine, 1994.
- [23] S. Etienne, L. David, *Introduction à la physique des polymères - 2e éd*, Dunod, 2012.
- [24] J.D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, Wiley, New York, 1980.
- [25] X. Colin, J. Verdu, Structures macromoléculaires tridimensionnelles, *Techniques de l'ingénieur Plastochimie et analyse physico-chimique, base documentaire : TIB139DUO* (2008).
- [26] D. Katz, A.V. Tobolsky, Rubber elasticity in highly crosslinked polyesters, *Journal of Polymer Science Part A: General Papers*, 2 (1964) 1587-1594.

- [27] D. Katz, A.V. Tobolsky, Rubber elasticity in highly crosslinked polyethyl acrylate, *Journal of Polymer Science Part A: General Papers*, 2 (1964) 1595-1605.
- [28] A.V. Tobolsky, D.W. Carlson, N. Indictor, Rubber elasticity and chain configuration, *Journal of Polymer Science*, 54 (1961) 175-192.
- [29] A.V. Tobolsky, D. Katz, M. Takahashi, R. Schaffhauser, Rubber elasticity in highly crosslinked systems: Crosslinked styrene, methyl methacrylate, ethyl acrylate, and octyl acrylate, *Journal of Polymer Science Part A: General Papers*, 2 (1964) 2749-2758.
- [30] M.L. Williams, R.F. Landel, J.D. Ferry, The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass-forming Liquids, *Journal of the American Chemical Society*, 77 (1955) 3701-3707.
- [31] Y.G. Won, J. Galy, J.P. Pascault, J. Verdu, Volumetric properties of epoxy networks cured by cycloaliphatic mono- and diamines, *Polymer*, 32 (1991) 79-83.
- [32] G. Possart, M. Presser, S. Passlack, P.L. Geiß, M. Kopnarski, A. Brodyanski, P. Steinmann, Micro-macro characterisation of DGEBA-based epoxies as a preliminary to polymer interphase modelling, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 29 (2009) 478-487.
- [33] A. Pierre, O. Sindt, N. Thorne, J. Perez, J.F. Gérard, From dynamic mechanical properties to plastic strain behavior of epoxy networks. Effect of the network architecture, *Macromolecular Symposia*, 147 (1999) 103-112.
- [34] O. Sindt, J. Perez, J.F. Gerard, Molecular architecture-mechanical behaviour relationships in epoxy networks, *Polymer*, 37 (1996) 2989-2997.
- [35] J.D. LeMay, F.N. Kelley, Structure and ultimate properties of epoxy resins, in: K. Dušek (Ed.) *Epoxy Resins and Composites III*, Springer Berlin Heidelberg, 1986, pp. 115-148.
- [36] N. Fredj, S. Cohendoz, X. Feaugas, S. Touzain, Effect of mechanical stress on kinetics of degradation of marine coatings, *Progress in Organic Coatings*, 63 (2008) 316-322.
- [37] H. Eyring, Viscosity, Plasticity, and Diffusion as Examples of Absolute Reaction Rates, *Journal of Chemical Physics*, 4 (1936) 283-291.
- [38] C. G'Sell, J.J. Jonas, Yield and transient effects during the plastic deformation of solid polymers, *Journal of Materials Science*, 16 (1981) 1956-1974.
- [39] N. Brusselle-Dupend, D. Lai, X. Feaugas, M. Guigon, M. Clavel, Mechanical behavior of a semicrystalline polymer before necking. Part 1: Characterization of uniaxial behavior, *Polymer Engineering & Science*, 41 (2001) 66-76.

- [40] J. White, On internal stress and activation volume in polymers, *Journal of Materials Science*, 16 (1981) 3249-3262.
- [41] I. Rumzan, J.G. Williams, Compressive stress–strain properties of automotive paints over a range of strain rates and temperatures, *Polymer*, 41 (2000) 4291-4307.
- [42] M. Wendlandt, T.A. Tervoort, U.W. Suter, Non-linear, rate-dependent strain-hardening behavior of polymer glasses, *Polymer*, 46 (2005) 11786-11797.
- [43] N. Fredj, S. Cohendoz, X. Feaugas, S. Touzain, Some consequences of saline solution immersion on mechanical behavior of two marine epoxy-based coatings, *Progress in Organic Coatings*, 69 (2010) 82-91.

Chapitre III : Relations entre microstructure et vieillissement hygrothermique des films libres

I.	PHENOMENES DE SORPTION ET EFFET DE LA MICROSTRUCTURE	110
A.	PROTOCOLE DE VIEILLISSEMENT	110
B.	INFLUENCE DE LA MICROSTRUCTURE	111
1.	<i>Evolution de la prise en eau</i>	<i>111</i>
a)	Courbes de sorption.....	111
b)	Teneur en eau à l'équilibre	112
2.	<i>Isothermes de sorption et solubilité apparente de l'eau</i>	<i>114</i>
a)	Isothermes de sorptions	114
b)	Solubilité apparente.....	117
3.	<i>Evolution de la cinétique de diffusion</i>	<i>121</i>
II.	EVOLUTION DE LA MICROSTRUCTURE AU COURS DE L'IMMERSION	128
A.	APPROCHE DIMENSIONNELLE : LE GONFLEMENT	128
B.	APPROCHE STRUCTURALE ET COMPORTEMENTALE	133
1.	<i>Propriétés mécaniques.....</i>	<i>133</i>
2.	<i>Température de transition vitreuse.....</i>	<i>135</i>
3.	<i>Volume d'activation</i>	<i>138</i>
III.	EVOLUTION DE L'ENVIRONNEMENT	140
A.	PROTOCOLE DE VIEILLISSEMENT CYCLIQUE	140
B.	EVOLUTION DES PROCESSUS DE DIFFUSION	141
1.	<i>Etape de désorption</i>	<i>141</i>
a)	Evolution des paramètres de prise en eau.....	141
b)	Evolution des paramètres microstructuraux.....	144
2.	<i>Second cycle de sorption-désorption.....</i>	<i>151</i>
a)	Evolution des paramètres de prise en eau.....	151
b)	Evolution des paramètres dimensionnels	158
C.	SCENARIO DE REORGANISATION STRUCTURALE	160
IV.	SYNTHESE.....	162
	REFERENCES	164

I. Phénomènes de sorption et effet de la microstructure

A. Protocole de vieillissement

Afin de suivre le comportement de notre matériau avec son environnement, nous définissons un protocole de vieillissement hygrothermique. Ce protocole consiste en l'immersion totale de film libre DGEBA/DAMP de surface approximative de 20 cm² et d'épaisseur moyenne de 100±20 µm. Cette immersion s'effectue dans une cuve en verre remplie d'eau ultra-pure Milli-Q®, à différentes températures (30, 40, 50 et 60°C), contrôlées à l'aide d'une enceinte climatique. Dans notre étude, nous choisissons d'utiliser uniquement de l'eau pure (pas de solution saline) car l'eau pure est un milieu plus endommageant (teneur en eau à saturation et cinétique de diffusion plus importantes) vis-à-vis du matériau. Dans les cas de résine époxy modèle non chargée [1], et dans des résines similaires [2], il a été montré que les ions présents dans la solution saline ne pénètrent pas dans la résine polymère. Or, dans le cas d'un milieu liquide et en absence de pénétration d'ion dans le matériau, le potentiel chimique de l'eau diminue avec la concentration en ions de la solution saline [3, 4]. Les échantillons sont conditionnés préalablement afin d'être totalement dépourvus d'eau. Pour cela, les échantillons sont placés dans une étuve à la température de vieillissement considérée, sous vide. Afin de s'assurer de l'absence totale d'eau dans le système, une étape préliminaire de désorption sous vide de 24h à température de vieillissement est effectuée avant l'étape d'immersion. Le processus de vieillissement a une durée de 6 semaines.

Le suivi de la diffusion d'eau dans le réseau polymère s'effectue par gravimétrie en utilisant une balance PRECISIA de précision 10⁻⁵ grammes. Le protocole de pesée est détaillé dans l'annexe II. Pour chaque température étudiée, trois échantillons sont utilisés. Nous pouvons exprimer la teneur massique d'eau absorbée χ_m selon l'équation (III.1):

$$\chi_m (\%) = \frac{m(t) - m_0}{m_0} \cdot 100 = \frac{m_{H_2O}}{m_{polymère}} \cdot 100 \quad (III.1)$$

avec -m(t) la masse du film polymère au temps t,

-m₀ la masse du film polymère sec (à t=0).

Les points des courbes de sorption rapportés par la suite représentent la valeur moyenne des trois échantillons utilisés, et l'erreur sur χ_m est estimée à moins de 0,05%.

B. Influence de la microstructure

1. Evolution de la prise en eau

a) Courbes de sorption

Les résultats du suivi gravimétrique nous permettent de tracer l'évolution de la teneur en eau χ_m dans le réseau DGEBA/DAMP en fonction de la racine carrée du temps t divisée par l'épaisseur e de l'échantillon, pour les 4 températures étudiées (Figure I-a). Afin de comprendre l'influence de la microstructure sur les phénomènes de diffusion, nous traçons également l'évolution de la teneur en eau dans le réseau DGEBA/TETA (Figure I-b) [1].

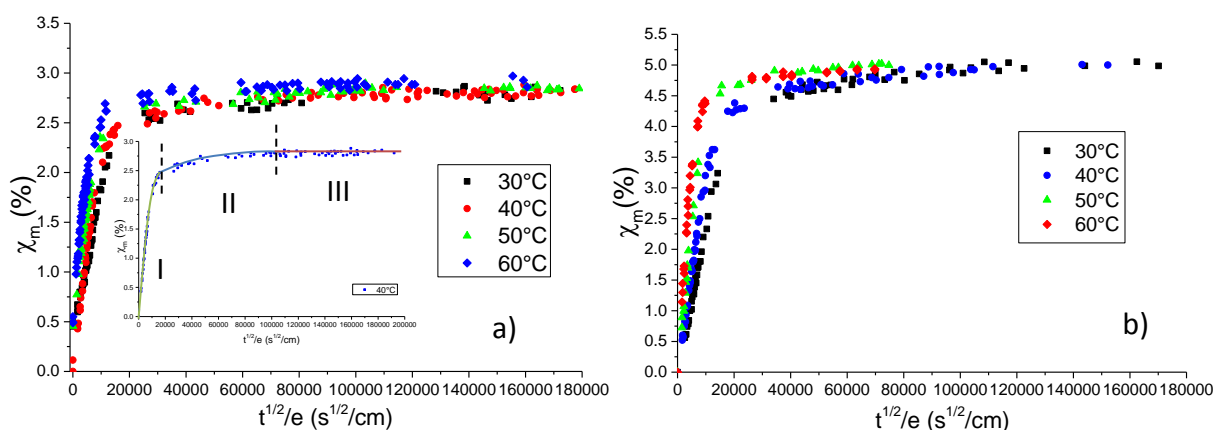


Figure I : Courbes de sorption des réseaux DGEBA/DAMP (a) et DGEBA/TETA (b) immergés dans H₂O à différentes températures

L'allure générale des courbes de sorption montre un comportement similaire des réseaux DGEBA/DAMP et DGEBA/TETA au cours du temps. Ce comportement peut se décomposer en 3 étapes successives (indépendantes de la microstructure et de la température):

- Etape I : Diffusion rapide de l'eau dans le réseau impliquant une forte augmentation de la teneur massique en fonction du temps ;
- Etape II : Diffusion lente de l'eau dans le réseau impliquant une faible prise d'eau au cours du temps ;

- Etape III : Etape de saturation impliquant une variation nulle de teneur en eau.

Dans le cas d'une diffusion purement fickienne, les courbes de sorption montreraient une étape de diffusion (Etape I) suivie d'une étape de saturation (Etape III). La présence de l'étape II dans notre cas met en évidence un comportement pseudo-fickien, qui a été identifié dans plusieurs études [5-7], et qui sera discuté dans la partie I.B.3 de ce chapitre. Néanmoins, nous pouvons déjà noter que la cinétique de diffusion augmente avec la température pour les deux systèmes étudiés.

b) Teneur en eau à l'équilibre

Nous nous intéressons aux teneurs massiques en eau à l'équilibre dans chacun des deux systèmes. Les résultats sont présentés dans le Tableau I. La Figure II représente l'évolution des teneurs massiques en eau à l'équilibre en fonction de la température pour les deux systèmes étudiés.

Tableau I : Teneur massique en eau à l'équilibre pour les systèmes DGEBA/TETA et DGEBA/DAMP à différentes températures

	30°C	40°C	50°C	60°C
χ_m DGEBA/TETA (%)	5,00±0,06	4,95±0,02	5,01±0,01	4,90±0,04
χ_m DGEBA/DAMP (%)	2,80±0,04	2,81±0,03	2,85±0,01	2,91±0,04

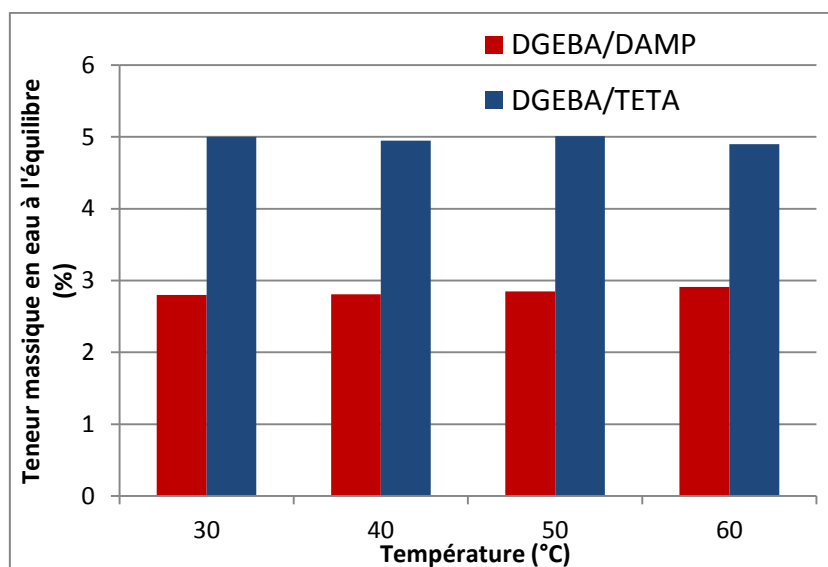


Figure II : Teneur massique en eau à l'équilibre en fonction de la température pour les systèmes DGEBA/TETA et DGEBA/DAMP

D'après le Tableau I et la Figure II, la teneur massique en eau à l'équilibre χ_m^∞ dépend peu de la température, aussi bien pour le système DGEBA/TETA que pour le système DGEBA/DAMP, ce qui est confirmé par la littérature dans le cas de systèmes époxy-amine [3, 8]. Pour une température donnée et quelle que soit la température considérée, nous pouvons noter une différence notable de χ_m^∞ du système DGEBA/TETA et DGEBA/DAMP (1,75 fois supérieur dans le cas de DGEBA/TETA). Cela montre une forte dépendance de la prise en eau avec la microstructure du polymère. Ces résultats sont à comparer avec les fractions de volume libre de nos deux systèmes. Nous pouvons nous rendre compte de deux tendances opposées :

- Dans le cas du système DGEBA/TETA, χ_m^∞ est supérieur à la fraction de volume libre du système (1,8%),
- Dans le cas du système DGEBA/DAMP, χ_m^∞ est inférieur à la fraction de volume libre du système (4,3%).

Par conséquent, la fraction de volume libre ne semble pas être le paramètre prépondérant au niveau de la teneur massique en eau à l'équilibre.

Si nous nous intéressons maintenant à la densité de réticulation, nous pouvons observer une corrélation entre celle-ci et χ_m^∞ . En effet, dans le cas où le matériau présente une densité de réticulation plus élevée (DGEBA/TETA), la teneur massique à l'équilibre est plus élevée. Plusieurs travaux [9, 10] montrent que la nature des groupes chimiques (plus ou moins polaires) constituant un adhésif permet de rendre le polymère plus ou moins sensible aux solvants polaires (tel que l'eau), et que la teneur massique à l'équilibre est par conséquent majoritairement déterminée par la polarité des groupes des chaînes macromoléculaires (cf. Chapitre I (IV.A)). Etant donné que les groupes les plus polaires (-N=, -OH, etc...) sont situés au niveau des nœuds de réticulation et sont de même nature dans les deux systèmes DGEBA/TETA et DGEBA/DAMP, l'augmentation de la densité de réticulation entraîne une augmentation de la concentration en groupes polaires pour un même élément de volume, ce qui provoque une augmentation de la teneur massique en eau à l'équilibre (d'après la relation de Van Krevelen [11] (Equation (III.2))).

$$w_m = \frac{1800}{M} \sum_{i=1}^n a_i H_i \quad (\text{III.2})$$

Avec w_m la teneur massique en eau à l'équilibre, M la masse molaire de l'unité monomère, a_i le nombre de groupe i dans l'unité monomère et H_i la contribution molaire du groupe i vis-à-vis de la polarité.

Par conséquent, nous pouvons conclure que l'affinité polaire du réseau avec l'eau et donc la densité de réticulation est un facteur prépondérant par rapport à la fraction de volume libre vis-à-vis de la teneur massique en eau à l'équilibre χ_m^∞ .

2. Isothermes de sorption et solubilité apparente de l'eau

a) Isothermes de sorptions

Nous avons pu mettre en évidence un comportement de sorption en 3 étapes, qualifié de pseudo-fickien. Néanmoins, nous n'avons aucune certitude concernant le mode de sorption relatif aux systèmes étudiés. Par conséquent, nous allons nous intéresser à ces modes de sorption de nos réseaux polymère, afin de déterminer le mode de sorption, et par conséquent définir les lois de diffusion de nos systèmes (cf. Chapitre I (IV.B)).

Pour cela, nous réalisons des isothermes de sorption sur le système DGEBA/DAMP. Ces isothermes de sorption sont réalisées à l'aide d'un appareil de mesure manométrique d'adsorption de vapeur de la marque BELSORP AQUA-3. Cette technique est détaillée dans l'annexe (I.D).

D'après les courbes de sorption (Figure I), le mode de sorption est qualitativement le même quelle que soit la température considérée et la microstructure considérée (évolution pseudo-fickienne en trois régimes). Par conséquent, nous effectuons ces essais uniquement sur le système DGEBA/DAMP et à la température de 40°C, en considérant que la loi de diffusion révélée par ces isothermes est valide pour les 4 températures et les deux microstructures considérées. Les résultats sont présentés Figure III pour 3 échantillons de DGEBA/DAMP.

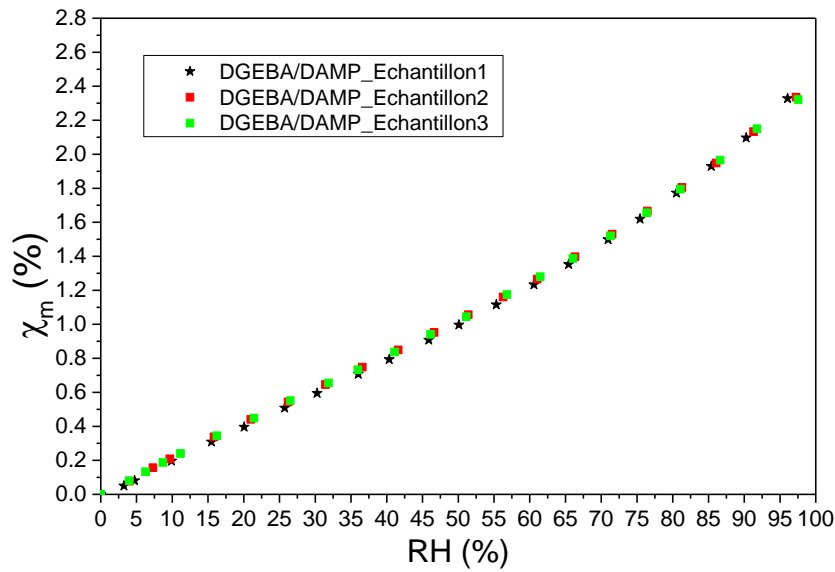


Figure III : Isothermes de sorption à 40°C de 3 échantillons de DGEBA/DAMP

La Figure III montre une grande reproductibilité de nos mesures. Nous observons une proportionnalité entre la teneur massique à l'équilibre χ_m et l'humidité relative RH. Nous allons convertir ces grandeurs pour obtenir des évolutions de concentration en eau dans le polymère en fonction de la pression en eau à l'équilibre.

Pour cela, nous définissons un taux de sorption à l'équilibre w_∞ comme :

$$w_\infty = \frac{\chi_m^\infty}{100} = \frac{m_\infty - m_0}{m_0} \quad (\text{III.3})$$

La fraction massique de l'eau à l'équilibre μ_m^∞ est définie par :

$$\mu_m^\infty = \frac{w_\infty}{1 + w_\infty} \quad (\text{III.4})$$

La valeur de w_∞ étant très faible devant la masse du polymère sec (inférieur ou égal à 5% dans le cas de DGEBA/TETA), nous pouvons considérer que w_∞ ne modifie pas la masse totale du système, et par conséquent, la concentration d'eau à l'équilibre C_∞ dans le système peut être calculée avec l'équation (III.5) [12] :

$$C_\infty = \frac{\rho_w}{0,018} \left(\frac{w_\infty}{1 + w_\infty} \right) \quad (\text{III.5})$$

avec ρ_w la masse volumique du polymère dans un état humide. C_∞ est exprimée en mol.m^{-3} si ρ_w est exprimée en kg.m^{-3} .

La pression à l'équilibre est définie comme :

$$p_e = \frac{RH(\%)}{100} \cdot p_{sat} \quad (\text{III.6})$$

avec p_{sat} la pression de vapeur saturante (à 40°C, $p_{sat} = 7381 \text{ Pa}$).

Nous pouvons ainsi tracer l'évolution de C_∞ en fonction de p_e (Figure IV) :

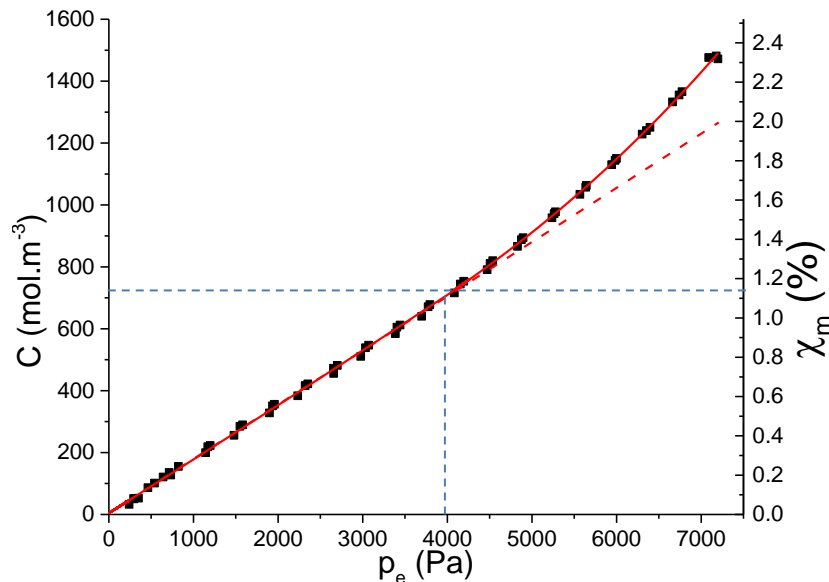


Figure IV : Evolution de la concentration en eau et de la teneur massique en eau dans le système DGEBA/DAMP en fonction de la pression en eau à l'équilibre pour une température de 40°C

La Figure IV met en évidence un comportement en deux régimes :

- Un premier régime (régime I) où il existe une relation linéaire entre la pression à l'équilibre et la concentration en eau. Ce régime est présent pour des pressions à l'équilibre de 0 à 4000 Pa, correspondant à des teneurs massiques en eau voisines de 1,16 %.
- Un second régime (Régime II) apparaît à partir de 4200 Pa environ. Ce régime peut être décrit comme une déviation positive de l'évolution de la concentration en eau vis-à-vis du régime I.

D'après la littérature [13-16], la présence du régime II est caractéristique de l'existence du mode de Flory-Huggins dans le réseau polymère, ce qui induit une déviation positive de la loi de Henry. Ce mode de sorption met en évidence la présence de clusters d'eau dans le réseau polymère. Au final, nous avons un matériau qui répond à la loi de Henry, mais avec une formation de clusters d'eau pour des fortes activités de l'eau. C'est pourquoi nous pouvons confirmer la validité de la loi de Henry. Néanmoins, nous observons des comportements particuliers de la prise en eau au cours du temps, ce qui nous place dans le cadre d'une diffusion qualifiée de pseudo-fickienne.

b) Solubilité apparente

D'après les résultats de la partie I.B.2.a), nous pouvons déduire la solubilité apparente S de nos réseaux tel que :

$$C_{\infty} = S \cdot p \quad (\text{III.7})$$

avec S la solubilité de notre matériau et p la pression de vapeur saturante.

A partir des relations (III.5) et (III.7), nous pouvons exprimer la solubilité comme :

$$S = \frac{C_{\infty}}{p} = \frac{\rho_w}{0,0018 \cdot p} \left(\frac{w_{\infty}}{1 + w_{\infty}} \right) (\text{mol.m}^{-3}.\text{Pa}^{-1}) \quad (\text{III.8})$$

Par ailleurs, nous pouvons rappeler que la pression de vapeur saturante p augmente avec la température [12]. Nous pouvons écrire en première approximation que :

$$p = p_0 \cdot \exp\left(\frac{-H_w}{RT}\right) \quad (\text{III.9})$$

avec $p_0 = \exp(25,33)$ Pa, et H_w la chaleur de vaporisation de l'eau ($42,8\text{kJ.mol}^{-1}$).

En réécrivant l'équation (III.8) avec l'équation (III.9), on obtient l'expression de la solubilité telle que :

$$S = \frac{C_{\infty}}{p} = \frac{\rho_w}{0,0018 \cdot p_0} \left(\frac{w_{\infty}}{1 + w_{\infty}} \right) \cdot \exp\left(\frac{H_w}{RT}\right) \quad (\text{III.10})$$

Par ailleurs, La solubilité S est une grandeur thermodynamique qui obéit à la loi d'Arrhenius :

$$S = S_0 \cdot \exp\left(\frac{-H_s}{RT}\right) \quad (\text{III.11})$$

avec H_s l'enthalpie de solubilité (chaleur de solubilité), et S_0 le facteur pré-exponentiel.

Le processus de dissolution de l'eau étant exothermique, son enthalpie de solubilité H_s est négative. Cette valeur se situe généralement entre -25 kJ.mol^{-1} (polymère de faible affinité polaire) et -50 kJ.mol^{-1} (polymère de forte affinité polaire) [12].

A l'aide des teneurs en eau à l'équilibre χ_m^∞ et des relations énoncées ci-dessus, nous pouvons déterminer les solubilités des réseaux DGEBA/TETA et DGEBA/DAMP. Ces résultats sont présentés Tableau II :

Tableau II : Solubilités en eau des réseaux DGEBA/TETA et DGEBA/DAMP pour les différentes températures d'études

	30°C	40°C	50°C	60°C
$S_{\text{DGEBA/TETA}}$ (mol.m ⁻³ .Pa)	0,718	0,413	0,251	0,152
$S_{\text{DGEBA/DAMP}}$ (mol.m ⁻³ .Pa)	0,434	0,253	0,154	0,097

Ces résultats montrent une augmentation de la solubilité de l'eau avec la concentration en groupes polaires, ce qui est en accord avec les résultats obtenus concernant les teneurs en eau à l'équilibre. Pour déterminer l'enthalpie de solubilité H_s et le facteur pré-exponentiel S_0 , nous traçons l'évolution de la solubilité en fonction de l'inverse de la température pour les deux microstructures considérées Figure V.

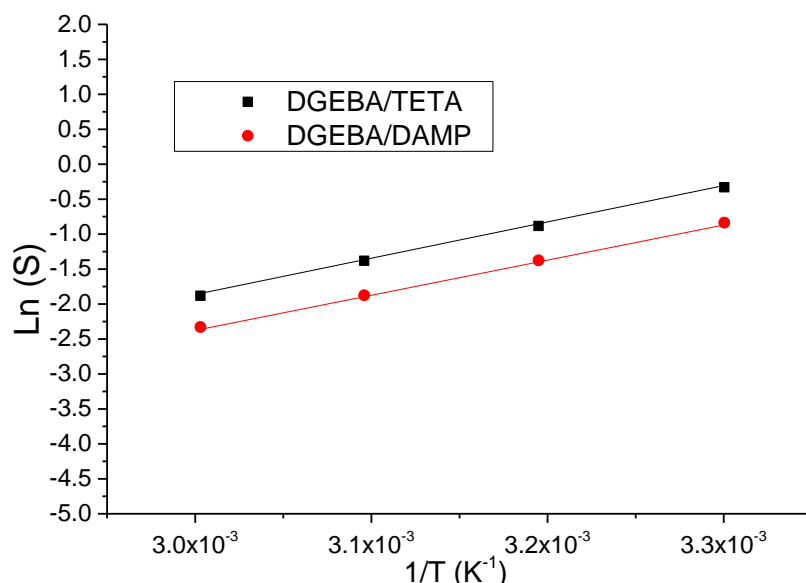


Figure V : Evolution de la solubilité en fonction de $1/T$ pour les réseaux DGEBA/TETA et DGEBA/DAMP

Les valeurs d'enthalpie de solubilité et de facteur pré-exponentiel sont présentées
Tableau III :

Tableau III : Paramètres thermodynamiques liés au processus de dissolution de l'eau dans les réseaux DGEBA/TETA et DGEBA/DAMP

	H_s (kJ.mol ⁻¹)	S_0 (mol.m ⁻³ .Pa ⁻¹)
DGEBA/TETA	-43	$2,6 \times 10^{-8}$
DGEBA/DAMP	-42	$2,7 \times 10^{-8}$

Nous remarquons des valeurs très proches d'enthalpie de solubilité pour les deux microstructures étudiées, ce qui implique une énergie libérée lors du processus de dissolution de l'eau dans le polymère identique pour les deux microstructures. Dans les deux cas, les valeurs sont proches de -50 kJ.mol^{-1} ce qui rend compte d'interactions polymère-eau relativement fortes [12]. D'après Tcharkhtchi *et al* [17], la dissolution de l'eau dans les réseaux époxy-amine est essentiellement due à la formation de liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et les groupes amino-alcool. Dans nos deux microstructures, ces groupes sont situés au niveau des nœuds de réticulation, mais sont identiques quelle que soit la microstructure, seules leurs concentrations varient d'un matériau à l'autre. Par conséquent, l'énergie libérée par le processus de dissolution de l'eau est identique, expliquant ainsi les valeurs similaires de H_s dans les deux cas.

Si nous nous intéressons maintenant au facteur pré-exponentiel de la solubilité S_0 , nous pouvons remarquer des valeurs similaires pour les deux systèmes étudiés, bien que les microstructures soient différentes. Pour expliquer cela, nous exprimons ce facteur pré-exponentiel d'un point de vue thermodynamique, tel que :

$$S_0 = \tilde{S}_0 \exp\left(\frac{\Delta s}{R}\right) \quad (\text{III.12})$$

Avec $\tilde{S}_0 = f(\Gamma)$, Γ étant le nombre de sites polaires, Δs l'entropie associée à la solubilité.

L'entropie de solubilité peut être vue comme le nombre d'interactions potentielles entre un groupe polaire considéré et un nombre donné de molécules d'eau. Dans le système DGEBA/DAMP, nous avons une fraction de volume libre plus élevée que dans le système DGEBA/TETA, et une densité de réticulation plus faible, entraînant une concentration en groupe polaire plus faible. Cela a deux conséquences :

- Cette plus faible concentration en groupes polaires entraîne une diminution de Γ , et donc $\tilde{S}_{0,DGEBA/DAMP} < \tilde{S}_{0,DGEBA/TETA}$.
- Pour un volume donné, une diminution du nombre de groupes polaires permet plus d'interactions entre un groupe polaire et un certain nombre de molécule d'eau. Cela entraîne donc une augmentation de l'entropie Δs et par conséquent, $\Delta s_{DGEBA/DAMP} > \Delta s_{DGEBA/TETA}$.

Au final, nous pouvons dire que l'évolution de la densité de réticulation induit une évolution opposée des deux termes composant l'indice pré-exponentiel, expliquant ainsi des valeurs similaires de S_0 pour les deux systèmes étudiés, malgré les différences de microstructures.

Revenons maintenant à l'influence de la température sur la concentration à l'équilibre. D'après les équations (III.7), (III.9) et (III.11) , nous pouvons exprimer cette concentration en eau à l'équilibre C_∞ tel que :

$$C_{\infty} = S \cdot p = S_0 p_0 \exp \left[-\frac{(H_s + H_w)}{RT} \right] \quad (\text{III.13})$$

D'après les résultats du Tableau III, nous pouvons conclure que les valeurs d'enthalpie de solubilité et d'enthalpie de vaporisation de l'eau sont opposées et quasiment de même valeur, donc $(H_s + H_w) \approx 0$. Par conséquent, le terme à l'intérieur de l'exponentielle (équation (III.13)) devient nul, marquant l'indépendance de C_{∞} vis-à-vis de la température, expliquant ainsi les résultats de la partie I.B.1.

3. Evolution de la cinétique de diffusion

Après avoir étudié le comportement à l'état saturé de nos deux microstructures, nous allons nous intéresser à l'aspect cinétique du phénomène de sorption en eau. Nous avons vu dans la partie B.1 la présence d'une diffusion pseudo-fickienne de nos systèmes, répondant néanmoins à la loi de Henry, et par conséquent, aux lois de Fick. Ainsi, nous pouvons modéliser le comportement de sorption de nos deux systèmes en utilisant les lois de Fick, mais en considérant un coefficient de diffusion dépendant du temps (ou de la concentration en eau dans le polymère), décrit comme un coefficient de diffusion apparent moyen.

Les lois de Fick sont exprimées par :

$$\vec{j}(t) = -D(t) \cdot \overrightarrow{\text{grad}}(c(t)) \quad (\text{III.14})$$

$$\text{div} \vec{j}(t) = -\frac{\partial c(t)}{\partial t} \quad (\text{III.15})$$

Avec $D(t)$ le coefficient de diffusion au temps t .

Par conséquent, on a :

$$-\frac{\partial c(t)}{\partial t} = \text{div}(D(t) \cdot \overrightarrow{\text{grad}}(c(t))) \quad (\text{III.16})$$

Le coefficient de diffusion $D(t)$ est un coefficient moyen sur le film libre, par conséquent, il est indépendant de la position dans le film, nous avons par la suite :

$$\frac{\partial c(t)}{\partial t} = D(t) \cdot \frac{\partial^2 c(t)}{\partial x^2} \quad (\text{III.17})$$

et la solution exprimant la teneur en eau χ_m totale dans un film d'épaisseur e au cours du temps est donnée par :

$$\chi_m(D(t)) = \chi_\infty \left(1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left[\frac{-(2n+1)^2 \cdot \pi^2 \cdot D(t)}{e^2} t \right] \right) \quad (\text{III.18})$$

Avec χ_∞ la masse à saturation.

Nous pouvons introduire une variable de temps réduit τ tel que $\tau = \sqrt{t}/e$.
L'équation (III.18) devient :

$$\chi_m(D(\tau)) = \chi_\infty \left(1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left[-(2n+1)^2 \cdot \pi^2 \cdot D(\tau) \cdot \tau^2 \right] \right) \quad (\text{III.19})$$

Soit :

- χ_m^{exp} , la teneur en eau expérimentale,
- χ_m^{calc} , la teneur en eau calculée à partir de la solution de Fick (équation (III.19)),
- χ_∞ , la teneur en eau à saturation.

L'évolution de $D(\tau)$ au cours de la diffusion s'obtient grâce à l'algorithme suivant (Figure VI) :

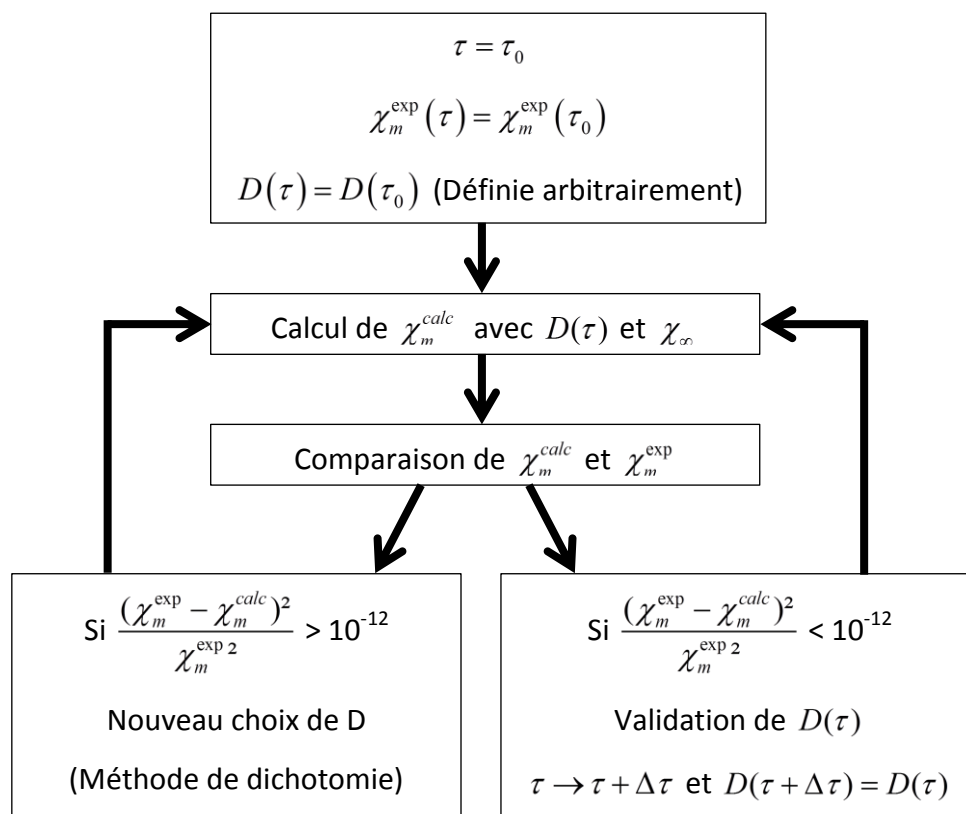


Figure VI : Algorithme de calcul de $D(\tau)$ au cours de la diffusion

Nous pouvons ainsi tracer l'évolution de ce coefficient de diffusion moyen apparent en fonction de τ pour les réseaux DGEBA/TETA et DGEBA/DAMP (Figure VII) :

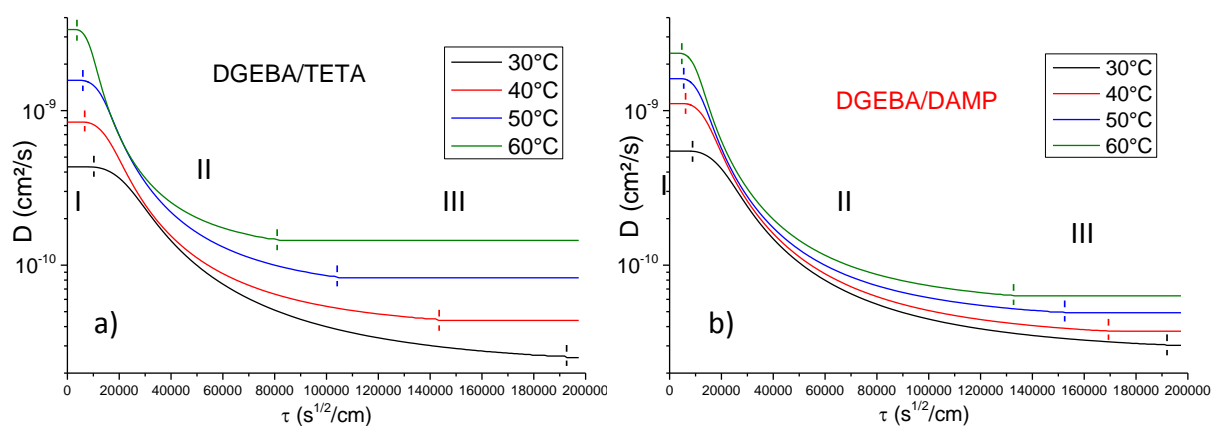


Figure VII : Evolution du coefficient de diffusion moyen apparent en fonction de τ pour les systèmes DGEBA/TETA (a) et DGEBA/DAMP (b)

La Figure VII montre une évolution similaire pour les deux microstructures DGEBA/TETA et DGEBA/DAMP, avec néanmoins des valeurs de coefficients différentes. Nous sommes en présence d'un comportement constitué de trois régimes :

- Un premier régime (Régime I) stationnaire avec une valeur maximale de coefficient de diffusion,
- Un second régime (Régime II) transitoire, enregistrant une forte décroissance du coefficient de diffusion au cours de τ ,
- Un troisième régime (Régime III) stationnaire, enregistrant une stabilisation du coefficient de diffusion à une valeur minimale.

Ce comportement met en évidence une hétérogénéité de diffusion dans le polymère lors de l'immersion. Afin de comprendre cette hétérogénéité, nous nous intéressons aux régimes stationnaires (régimes I et III) en comparant les caractéristiques. Pour cela, nous définissons deux coefficients de diffusion correspondant aux valeurs constantes enregistrées dans le régime I et le régime III. Ces coefficients sont notés respectivement D_1 et D_2 pour le premier régime stationnaire et pour le deuxième régime stationnaire. Il faut considérer le coefficient D_1 comme un indicateur de la diffusion en début d'immersion, et le coefficient D_2 comme révélateur de la diffusion en fin de sorption. Les valeurs de ces coefficients sont regroupées Tableau IV :

Tableau IV : Coefficients de diffusion D_1 et D_2 des réseaux DGEBA/TETA et DGEBA/DAMP pour les quatre températures d'étude

Température	$D_1 \text{ (cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$		$D_2 \text{ (cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$	
	DGEBA/TETA	DGEBA/DAMP	DGEBA/TETA	DGEBA/DAMP
30°C	$4,3 \times 10^{-10}$	$5,5 \times 10^{-10}$	$0,25 \times 10^{-10}$	$0,30 \times 10^{-10}$
40°C	$8,4 \times 10^{-10}$	$11,1 \times 10^{-10}$	$0,44 \times 10^{-10}$	$0,37 \times 10^{-10}$
50°C	$15,7 \times 10^{-10}$	$16,1 \times 10^{-10}$	$0,83 \times 10^{-10}$	$0,49 \times 10^{-10}$
60°C	$33,5 \times 10^{-10}$	$23,5 \times 10^{-10}$	$1,4 \times 10^{-10}$	$0,63 \times 10^{-10}$

Ces résultats nous montrent un comportement dépendant de la température, suivant une loi d'Arrhenius caractéristique de phénomènes de diffusion :

$$D_i = \tilde{D}_{0,i} \exp\left(-\frac{\Delta G_i}{RT}\right) = \tilde{D}_{0,i} \exp\left(\frac{\Delta S_i}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_i}{RT}\right) = D_{0,i} \exp\left(\frac{-\Delta H_i}{RT}\right), \quad (i=1,2) \quad (\text{III.20})$$

avec $\tilde{D}_{0,i} \approx \nu \cdot \Gamma$ (ν : la fréquence de sauts, Γ : le nombre de sauts), ΔS_i et ΔH_i respectivement l'entropie et l'enthalpie associées à la barrière d'énergie à franchir ΔG_i .

Cette loi d'Arrhenius est mise en évidence en traçant des courbes $\ln(D_i)=f(1/T)$. Ces courbes sont présentées Figure VIII :

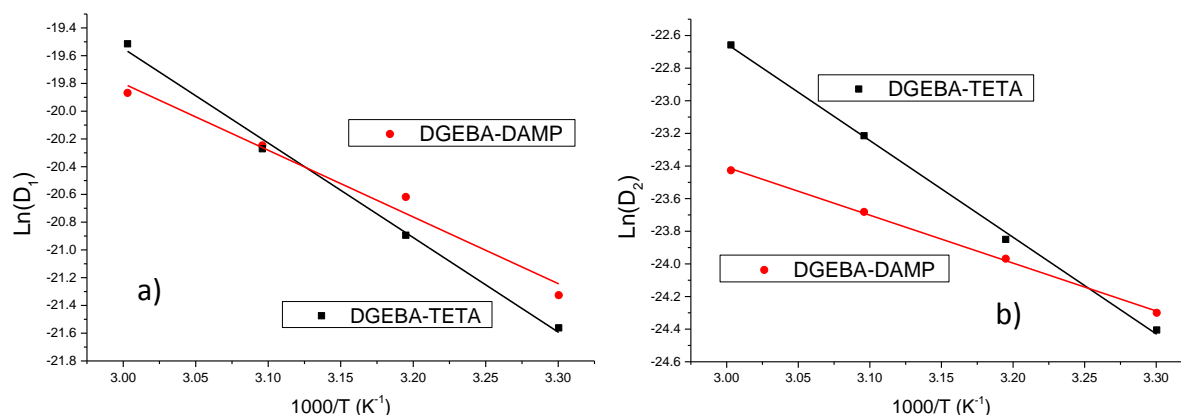


Figure VIII : Evolution des coefficients de diffusion D_1 (a) et D_2 (b) en fonction de l'inverse de la température pour les deux systèmes DGEBA/TETA et DGEBA/DAMP

Avec ces évolutions, nous allons pouvoir quantifier l'enthalpie du processus de diffusion ΔH_i et l'index de perméabilité $D_{0,i}$ pour D_1 et D_2 . Les valeurs de ΔH_i sont obtenues à partir de la pente des courbes, et les valeurs de $D_{0,i}$ sont obtenues à partir de l'intersection des courbes et de l'axe $1/T = 0$. Ces valeurs sont présentées Tableau V :

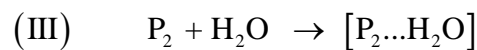
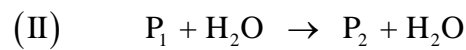
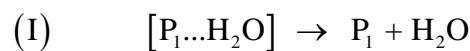
Tableau V : Paramètres d'Arrhenius appliqués au coefficient D_1 et D_2 pour les systèmes DGEBA/TETA et DGEBA/DAMP

Systèmes	D_1		D_2	
	ΔH (kJ.mol ⁻¹)	D_0 (cm ² .s ⁻¹)	ΔH (kJ.mol ⁻¹)	D_0 (cm ² .s ⁻¹)
DGEBA/DAMP	40,0	$4,6 \times 10^{-3}$	24,4	$4,6 \times 10^{-7}$
DGEBA/TETA	56,7	2,4	49,3	$7,7 \times 10^{-3}$

Le Tableau V nous offre une double lecture : une première lecture comparant les paramètres d'Arrhenius des systèmes DGEBA/DAMP et DGEBA/TETA pour un coefficient de diffusion considéré ; une deuxième lecture comparant l'évolution de ces paramètres pour un système donné entre D_1 et D_2 .

Si nous comparons les paramètres d'Arrhenius des systèmes DGEBA/DAMP et DGEBA/TETA, nous observons un comportement similaire pour D_1 et D_2 . Quel que soit le coefficient de diffusion considéré, nous remarquons une chute de l'enthalpie de diffusion

pour une microstructure moins dense et présentant une fraction de volume libre plus élevée. Pour expliquer cette évolution, il faut analyser le comportement diffusif d'une molécule d'eau. D'après Jelinski *et al* [18, 19], les molécules d'eau présentes au sein des réseaux polyépoxyde ne peuvent se déplacer de façon totalement libre. Elles effectueraient des bonds de site en site avec un temps moyen de résidence de l'ordre de 10^{-9} secondes. Tcharktchi *et al.* [17] proposent un schéma représentatif du transport de molécules d'eau dans la matrice polymère par différentes étapes d'association polymère-eau et d'étapes de migration de molécules d'eau, effectuant des bonds de site en site :



avec P_1 et P_2 les sites polaires établissant une liaison hydrogène avec la molécule d'eau.

Nous constatons que les étapes I et III sont plus coûteuses en énergie que l'étape II, et sont énergétiquement similaires pour les deux microstructures étudiées. L'étape II est une étape de pure migration moléculaire entre deux sites polaires voisins. Le coût énergétique de cette étape est principalement dépendant de l'influence globale des groupes polaires avoisinant la molécule d'eau diffusante. Ainsi, une microstructure présentant une fraction de volume libre plus élevée et une densité de réticulation plus faible entraîne une distance plus importante entre deux groupes polaires voisins (rappelons que les groupes polaires sont présents au niveau des nœuds de réticulation pour les systèmes époxy-amine). Ceci entraîne une influence plus faible des groupes polaires réduisant le coût énergétique de cette étape (Figure IX), et donc l'énergie totale (i.e. l'enthalpie de diffusion ΔH_i) nécessaire à la diffusion, ce qui explique des valeurs plus faibles dans le cas du système DGEBA/DAMP.

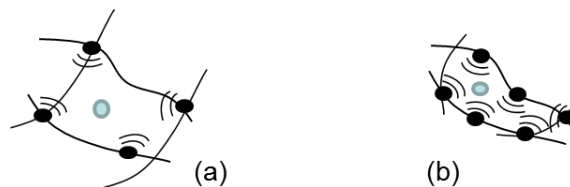


Figure IX : Schéma décrivant l'influence de groupes polaires voisins d'une molécule d'eau diffusante : système DGEBA/DAMP (a), DGEBA/TETA (b)

Concernant l'index de perméabilité D_0 , nous constatons une augmentation de ces valeurs avec l'augmentation de la concentration en groupes polaires ($D_0 \text{ (DGEBA/TETA)} > D_0 \text{ (DGEBA/DAMP)}$). Pour expliquer cette évolution, il faut considérer l'expression de D_0 (équation (III.20)) : celle-ci est dépendante de l'entropie de diffusion. Cela veut donc dire qu'un système plus densément réticulé offre une entropie de diffusion plus élevée. En effet, nous savons que l'eau diffuse par migration de site en site (polaire) dans le réseau polymère, et par conséquent, plus le nombre de sites est important (concentration en groupe polaire plus élevée), plus les chemins de diffusion possibles pour une molécule d'eau est grand. L'entropie résultante est donc plus importante, expliquant ainsi un index de perméabilité D_0 plus élevé.

Nous pouvons également noter que les paramètres d'Arrhenius de D_1 et D_2 sont en accord avec la littérature [17, 20-25] pour des systèmes époxy (cf. IV.C du chapitre I).

Etudions à présent l'évolution des paramètres d'Arrhenius entre D_1 et D_2 pour un même système. Les deux systèmes DGEBA/DAMP et DGEBA/TETA présentent le même comportement, c'est-à-dire une chute de l'enthalpie de diffusion et de l'index de perméabilité entre D_1 (début de diffusion) et D_2 (fin de diffusion). Nous allons expliquer successivement l'évolution de l'enthalpie de diffusion et l'index de perméabilité en reprenant les concepts énoncés précédemment.

Nous pouvons facilement imaginer en fin de sorption que des molécules d'eau se sont stabilisées au niveau des groupes polaires du réseau polymère car un grand nombre de molécules d'eau est déjà présent dans la matrice, réduisant progressivement la mobilité des molécules voisines. Néanmoins, il existe quelques zones non-atteintes par les molécules d'eau (dont les causes seront discutées dans les parties III.B et III.C), permettant encore une

diffusion d'eau très faible. Les paramètres d'Arrhenius sont ainsi affectés par cette présence d'eau dans le matériau :

- S'il y a présence de molécules d'eau stabilisées sur des sites polaires, l'influence de ces sites polaires liés à des molécules d'eau devient nulle. Cela entraîne une diminution de l'influence globale des sites polaires voisins d'une molécule d'eau diffusante. Cela a pour conséquence de diminuer l'énergie nécessaire à la diffusion, et donc de diminuer l'enthalpie de diffusion, ce qui est observé.
- Si plusieurs sites polaires sont associés à des molécules d'eau par liaisons hydrogène, le nombre global de ces sites accessibles diminue, diminuant le nombre de chemins de diffusion possibles. Par conséquent, l'entropie associée à la diffusion diminue, et donc l'index de perméabilité D_0 diminue lui aussi, comme nous pouvons l'observer.

II. Evolution de la microstructure au cours de l'immersion

Nous avons pu observer des phénomènes de diffusion de l'eau dans les systèmes DGEBA/TETA et DGEBA/DAMP, et mettre en évidence des relations microstructure-propriétés de diffusion, mais aussi des évolutions du comportement au cours de la sorption. Nous allons maintenant étudier les conséquences des phénomènes de diffusion sur les propriétés dimensionnelles et microstructurales de notre polymère. Cette étude s'effectuera uniquement sur le système DGEBA/DAMP.

A. Approche dimensionnelle : le gonflement

Plusieurs études [4, 12, 26] menées sur des réseaux époxy montrent qu'il existe des phénomènes de gonflement lorsque le polymère absorbe de l'eau. C'est pourquoi nous cherchons à mettre en évidence ce comportement et à le quantifier. Pour cela, nous utilisons une technique de suivi dimensionnel par DMA en milieu immergé (TA instrument® Q-800). Le montage est schématisé Figure X :

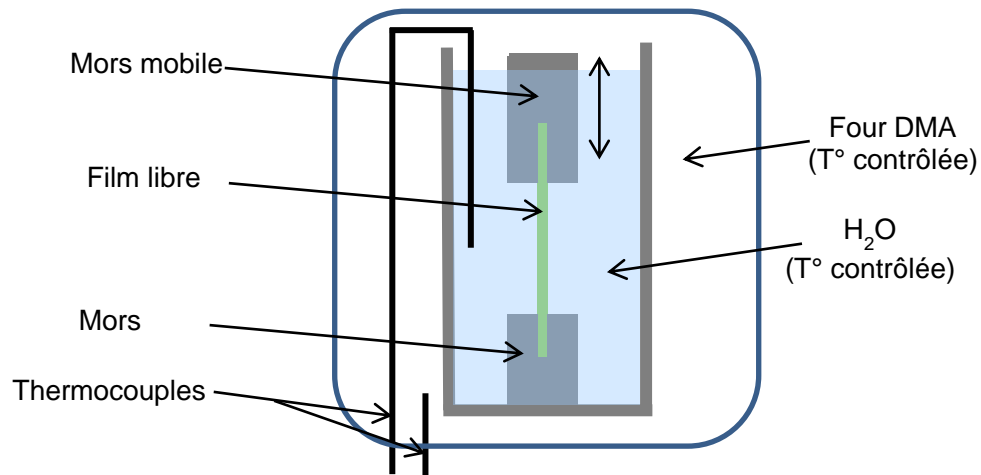


Figure X : Schéma du montage de DMA en milieu immergé

Un film libre DGEBA/DAMP est placé entre deux mors de fixation (l'un fixe et l'autre mobile) situés dans une cuve en acier inoxydable, la cuve étant initialement vide. Le film libre subit une étape d'isotherme à 30°C afin de lui permettre de se stabiliser. Une contrainte de 0MPa est ciblée lors de cette étape pour éviter d'avoir un film contraint. Pour garder cette contrainte nulle constante au cours du temps, le mors mobile va se déplacer vers le haut ou vers le bas. Suite à cette étape, la cuve est remplie d'eau à 30°C afin que le film soit totalement immergé (le niveau de l'eau est gardé constant pour éviter une désorption partielle du film libre). Le film libre va absorber de l'eau, et un phénomène de gonflement va avoir lieu, créant un allongement dans les trois directions de l'espace. Si les deux mors restaient fixes, nous enregistrerions alors une contrainte en compression de notre matériau, il ne serait plus considéré comme libre. Par conséquent, le mors mobile va compenser cela en se déplaçant vers le haut pour garder une contrainte nulle. Le déplacement du mors mobile correspond donc à l'allongement du film libre pendant l'immersion. Finalement, le suivi de ce déplacement dans le temps nous permet de remonter au comportement de gonflement pendant l'étape de sorption. Ces essais de suivi dimensionnel ont été réalisés sur deux échantillons. Nous pouvons définir 3 déformations

ε_{11}^s ε_{22}^s ε_{33}^s du film due au gonflement, tel que :

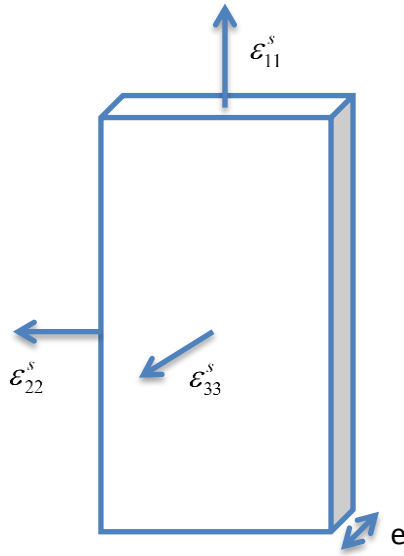


Figure XI : Définition des déformations du film libre dues au gonflement

Avec $\epsilon_{ii}^s = \Delta L_i / L_{0,i}$, ($i = 1, 2$)

Notre méthode de mesure permet de quantifier la déformation ϵ_{11}^s

Derrien *et al.* [27, 28] font l'hypothèse d'un gonflement isotrope du matériaux lors de l'immersion ($\epsilon_{11}^s = \epsilon_{22}^s = \epsilon_{33}^s$), en l'absence de contraintes appliquées, pour un matériau homogène et sans renforts. Respectant ces conditions dans notre cas, nous pouvons faire cette hypothèse, et donc calculer une prise de volume relative $\Delta V / V_0$ telle que :

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \epsilon_{11}^s + \epsilon_{22}^s + \epsilon_{33}^s = 3 \cdot \epsilon_{11}^s \quad (\text{III.21})$$

avec V_0 le volume du polymère sec.

La prise de volume relative et la prise en eau en fonction de τ sont représentées
Figure XII :

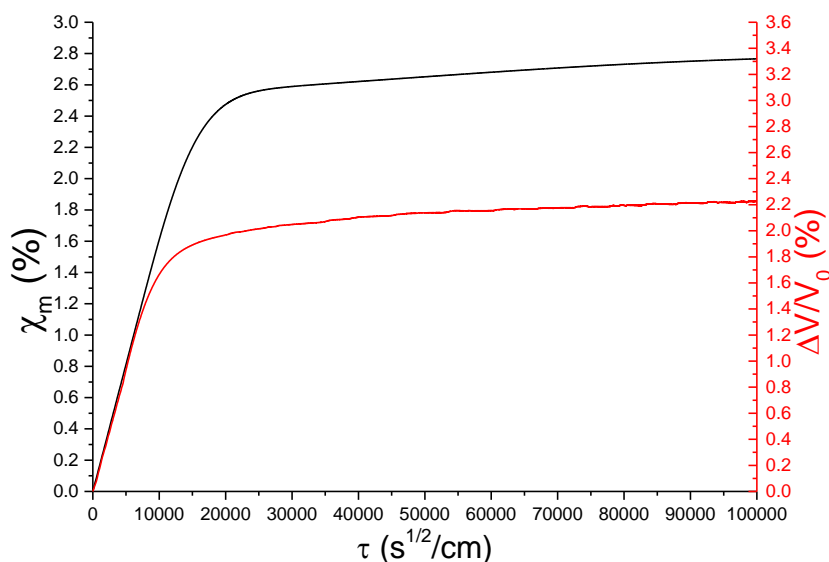


Figure XII : Evolutions de la prise de volume relative et de la prise en eau au cours de l'immersion à 30°C

Nous pouvons constater une évolution similaire de la prise de volume relative par rapport à la prise massique en eau. Cela laisse à penser qu'il existe une relation de cause à effet entre la diffusion de l'eau et le gonflement de notre matériau. Afin de mieux appréhender cette relation, nous traçons l'évolution de la prise de volume en fonction de la prise en eau (Figure XIII).

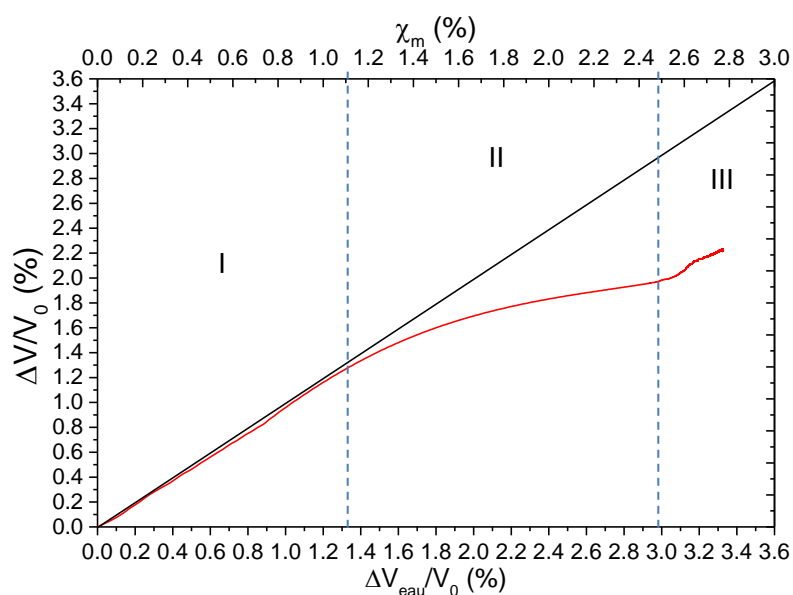


Figure XIII : Evolution de la prise de volume relative en fonction de la prise en eau à 30°C

Lorsque nous observons cette évolution, nous pouvons remarquer la présence de trois régimes différents :

- Un premier régime (noté I), où la prise de volume relative $\Delta V / V_0$ est proportionnelle à la prise volumique en eau $\Delta V_{eau} / V_0$. Nous sommes en présence d'une loi d'additivité des volumes : $V_{total} = V_{polymère} + V_{eau}$. Ce régime existe pour des teneurs massiques en eau allant de 0 à 1,16% environ.
- Un deuxième régime (noté II) apparaît pour des valeurs de χ_m comprises entre 1,16% et 2,5%. Ce régime marque une déviation négative par rapport à la loi d'additivité des volumes. Le volume apporté par des molécules d'eau ne suffit plus à créer une prise de volume de même valeur. Il est intéressant de corrélérer la présence de ce régime avec l'existence du régime II des isothermes de sorption (cf. Figure III). En effet, à partir de 1,16% de teneur massique en eau dans le polymère, il se crée un phénomène de cluster d'eau (déviations positive de l'isotherme de sorption). D'après certaines études [29, 30], la formation de cluster d'eau implique une diminution de la distance interatomique entre deux atomes d'oxygène de deux molécules d'eau voisines, et plus le cluster est constitué de molécules d'eau, plus ces distances diminuent. Par conséquent, le volume occupé par un cluster de n molécules d'eau est plus faible que la somme de n molécules d'eau prises séparément. Autrement dit, un cluster d'eau implique une contraction volumique des molécules d'eau, à cause des liaisons hydrogène existant entre elles. Par conséquent, la formation de cluster d'eau entraîne une prise de volume relative, mais cette prise de volume est plus faible que si nous étions en présence de molécules d'eau isolée dans ce régime II. Cela est d'autant plus important que le nombre de clusters est grand, donc d'autant plus important que la teneur massique en eau est élevée dans ce régime.
- Un troisième régime apparaît pour des teneurs massiques en eau situées entre 2,5% et 2,8% environ. Ce régime apparaît au cours de la deuxième étape de sorption (cf. Figure I). Nous retrouvons la proportionnalité entre la prise de volume relative et la prise volumique en eau, mais décalé du régime I par la présence du régime II. Il y a donc présence de clusters, mais certaines molécules d'eau diffusent au cours de la deuxième étape de sorption, et contribuent au gonflement en apportant leurs

volumes. Les causes de cette prise en eau supplémentaire seront discutées à la fin de ce chapitre.

Etant donnée la présence d'un phénomène de gonflement, il est judicieux de se demander quel est l'impact de ce phénomène dans le calcul des coefficients de diffusion. En effet, l'équation (III.18) fait appel à l'épaisseur du film libre, qui est visiblement dépendante du temps d'immersion. L'annexe (III) détaille l'étape de calcul visant à prendre en compte cette nouvelle variable. Nous pouvons ainsi nous rendre compte que ce changement dimensionnel n'impacte pas les valeurs de coefficients de diffusion, par conséquent, les résultats présentés dans la partie I.B.3 restent valides et sont les seuls qui seront considérés dans notre étude.

B. Approche structurale et comportementale

1. Propriétés mécaniques

Comme un grand nombre de polymères, les propriétés mécaniques du système DGEBA/DAMP enregistrent une modification au cours de l'immersion. Nous allons étudier ses propriétés lorsqu'il est saturé en eau, en utilisant le système de mors submersibles de la DMA (Figure X). Le premier paramètre étudié est le comportement en traction de notre système DGEBA/DAMP, et plus précisément l'évolution du module d'Young lors de l'immersion. Les essais de traction sont effectués de la même manière que pour les films libres initiaux (sec), à une vitesse de contrainte constante de 20MPa/min après une étape d'isotherme à 30°C pour permettre une stabilisation de l'échantillon. Ces essais sont effectués sur 5 échantillons. La Figure XIV représente deux courbes de traction de 0 à 20MPa, pour un film libre initial et un film libre saturé en eau. La première partie des courbes contrainte-déformation nous permet de déterminer le module d'Young, dont les valeurs sont exprimées dans le Tableau VI.

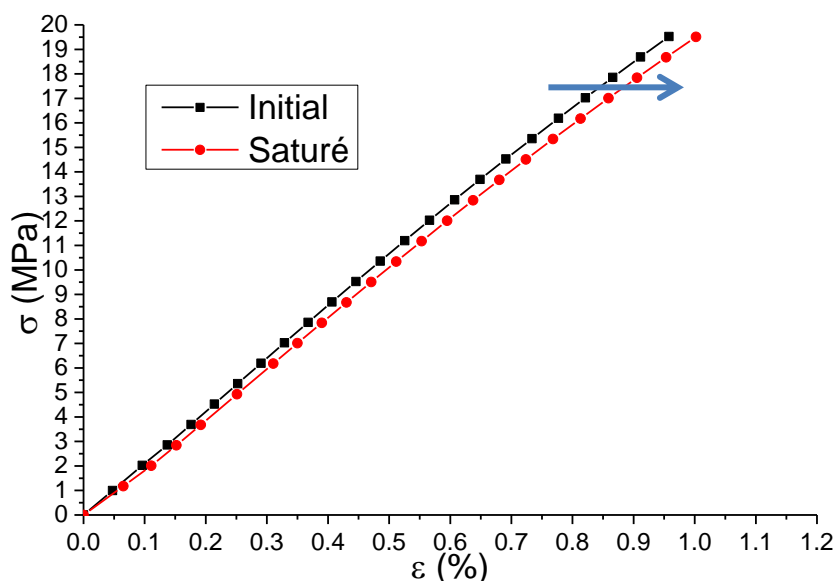


Figure XIV : Courbe de traction du système DGEBA/DAMP à 30°C, à l'état initial (sec) et à l'état saturé en eau.

Tableau VI : Modules d'Young des systèmes DGEBA/DAMP et DGEBA/TETA à l'état initial et saturé en eau.

Système	Etat Initial (sec)	Etat Saturé en eau
DGEBA/DAMP	2145 ± 55 MPa	1940 ± 60 MPa
DGEBA/TETA [1]¹	2800 ± 60 MPa	2380 ± 50 MPa

Nous pouvons observer sur la Figure XIV une faible diminution de la rigidité de notre matériau à l'état saturé. Cela veut dire que pour une même contrainte appliquée, la déformation résultante est plus importante dans le cas d'un film libre à l'état saturé en eau. Ce comportement est confirmé par les valeurs de module d'Young plus faible à l'état saturé. Cette chute de module d'Young est similaire pour le système DGEBA/TETA, avec une diminution de 15%, contre 10% pour les réseaux DGEBA/DAMP. Ces résultats nous indiquent la présence d'un phénomène de plastification du réseau par les molécules d'eau lors de la diffusion. En effet, dans les polymères les plus hydrophiles (polyépoxyde par exemple), lorsque des molécules d'eau pénètrent dans un réseau macromoléculaire, elles brisent les liaisons secondaires entre les groupes polaires pour établir des liaisons hydrogène avec ceux-ci. Par conséquent, la rupture de ces liaisons entraîne une destruction partielle de la cohésion mécanique du réseau et augmente la mobilité moléculaire, ce qui diminue le module d'Young [3].

¹ Valeurs corrigées de la raideur du montage.

Ce phénomène de plastification par l'eau est susceptible de faire varier les limites élastique/visco-élastique (E/VE) et visco-élastique/visco-plastique (VE/VP) à l'état saturé. Pour vérifier et quantifier ces évolutions, nous effectuons des essais de charge-décharge-recouvrance sur 5 films libres DGEBA/DAMP à 30°C, à l'aide des mors submersibles de la DMA. La procédure est la même que celle présentée dans la partie II.E.2 du chapitre II. Les valeurs sont présentées dans le Tableau VII :

Tableau VII : Limites E/VE et VE/VP du système DGEBA/DAMP à l'état initial et saturé

	Etat initial	Etat saturé en eau
$\sigma_{E/VE}$	$3,5 \pm 0,5$ MPa	<1 MPa
$\sigma_{VE/VP}$	7 ± 1 MPa	$4,5 \pm 0,5$ MPa
$\epsilon_{E/VE}$	$0,19 \pm 0,05\%$	<0,05%
$\epsilon_{VE/VP}$	$0,44 \pm 0,05\%$	$0,23 \pm 0,05\%$

Nous constatons que le phénomène de plastification par l'eau entraîne une chute sensible des domaines élastique et visco-élastique du système DGEBA/DAMP, entraînant une plasticité plus étendue du matériau. Imaginons qu'une contrainte définie entre 4,5 et 7 MPa soit appliquée au matériau à l'état initial sec, le plaçant dans un état mécanique VE à priori réversible. Le phénomène de plastification va déplacer la limite VE/VP en dessous de la valeur de contrainte appliquée. Le système sera à présent dans un état mécanique visco-plastique, irréversible. Cela a de grandes conséquences sur la durabilité du matériau lors d'une utilisation sous contrainte viscoélastique. Ces résultats seront donc à prendre en compte lors de l'étude du vieillissement hygrothermique des revêtements époxy sous contraintes visco-élastiques (cf. Chapitre IV).

2. Température de transition vitreuse

De nombreuses études [4, 15, 31] mettent en évidence le phénomène de plastification par l'eau des réseaux époxy par une chute de la température de transition vitreuse (T_g) au cours de l'immersion. Dans le but de caractériser cette diminution, des mesures de T_g sur des films libres vieillis à différents temps d'immersion sont effectuées par DSC. Des capsules hermétiques en acier inoxydable avec un joint torique en élastomère sont utilisées. En effet, dans sa thèse, NGUYEN [1] a montré que l'utilisation de capsule hermétique permettait d'obtenir des résultats exploitables et représentatifs du

comportement du polymère à l'état humide, en évitant l'évaporation de l'eau contenue dans le système au cours de l'essai. En effet, des capsules standards permettent l'évaporation de l'eau, et donc la T_g mesurée n'est plus celle à l'état humide. Le protocole d'analyse est constitué de deux balayages en température de 20°C à 180°C avec une vitesse de 10°C/min.

Nous réalisons ces essais pour les deux températures extrêmes de vieillissement, à savoir 30°C et 60°C. Dans les travaux de Nguyen *et al* [1], il a été montré que la cinétique d'évolution de la T_g augmente uniquement avec la température. Par conséquent, en considérant uniquement les températures extrêmes, nous considérons les cinétiques extrêmes, ce qui permet de borner le phénomène d'évolution de T_g . Les résultats sont comparés à ceux du système DGEBA/TETA [1]. Les évolutions de T_g au cours du temps des systèmes vieillis DGEBA/DAMP (a) et DGEBA/TETA (b) sont présentées Figure XV :

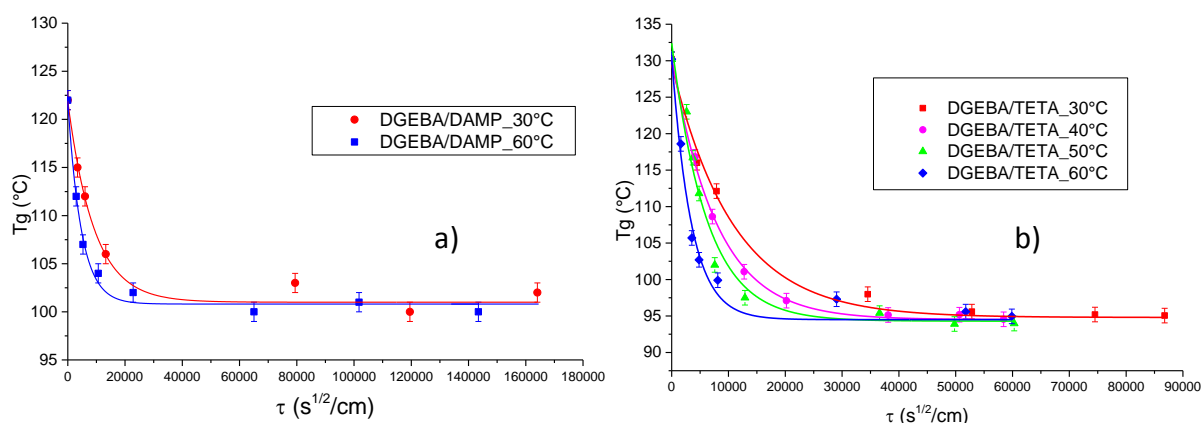


Figure XV : Evolution des T_g en fonction de la durée d'immersion pour les systèmes DGEBA/DAMP (a) et DGEBA/TETA (b)

Ces résultats nous montrent deux comportements, qui sont identiques pour les deux systèmes étudiés. D'une part, la vitesse de chute de la T_g est dépendante de la température : plus la température augmente, plus la chute est rapide. D'autre part, la T_g se stabilise pour des temps d'immersion importants à une valeur minimale. Cette T_g minimale n'est pas dépendante de la température de vieillissement. Cela nous porte à croire que l'évolution de la T_g est dépendante de la teneur en eau dans le matériau, révélateur du phénomène de plastification. Pour mettre en évidence cette relation, nous exprimons la T_g en fonction de la teneur en eau, dans les systèmes DGEBA/DAMP (a) et DGEBA/TETA (b) (Figure XVI).

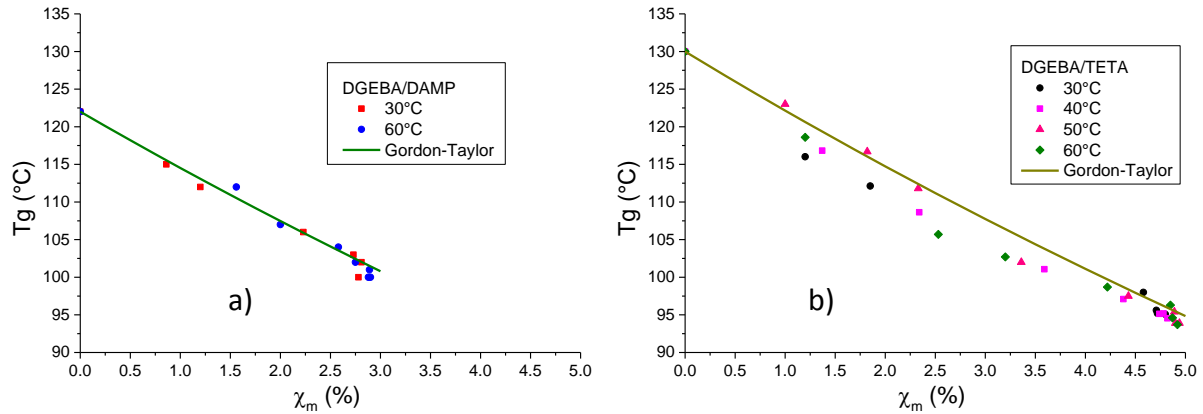


Figure XVI : Evolution de la T_g en fonction de la teneur massique en eau, pour les systèmes DGEBA/DAMP (a), et DGEBA/TETA (b).

La Figure XVI nous montre un comportement linéaire de la T_g avec la teneur massique, indépendamment de la microstructure considérée et de la température de vieillissement. Cette évolution obéit à la loi empirique de Gordon-Taylor [32, 33], de la forme :

$$\frac{1}{T_g} = \frac{f_{eau}}{T_{g_{eau}}} + \frac{f_{polymère}}{T_{g_{polymère,sec}}} \quad (\text{III.22})$$

f_{eau} , $f_{polymère}$ sont respectivement la fraction massique de l'eau et du polymère, et $T_{g_{eau}}$, $T_{g_{polymère,sec}}$ sont respectivement la T_g de l'eau et la T_g du polymère à l'état initial sec. Plusieurs auteurs [34, 35] ont proposé l'existence d'une T_g de l'eau, cette T_g fait désormais l'objet d'un consensus pour une valeur aux alentours de 134K.

Par conséquent, la plastification par l'eau dépend uniquement de la quantité d'eau absorbée, ce que l'on retrouve dans la littérature [36]. L'interprétation phénoménologique est la même que celle expliquant la chute de module d'Young avec la teneur en eau.

Par ailleurs, nous pouvons constater que le système DGEBA/TETA enregistre une diminution plus importante de sa T_g comparé au système DGEBA/DAMP. Bien que sa T_g initiale soit plus élevée, la valeur finale à l'état saturé est inférieure à celle du système DGEBA/DAMP saturé. En effet, les deux systèmes obéissent à la loi de Gordon-Taylor, et comme le réseau DGEBA/TETA enregistre une valeur à saturation plus élevée que le réseau DGEBA/DAMP, la chute de T_g va être plus importante. Cela veut donc dire que le réseau plus

densément réticulé enregistre un phénomène de plastification plus important. Ce phénomène est confirmé par Fayolle *et al.* [4, 37] et Cukierman *et al.* [4, 37]. Cela a des répercussions importantes au niveau de la durabilité, car même si un matériau possède une Tg élevée, le phénomène de plastification peut entraîner dans des cas extrêmes des valeurs de Tg inférieures aux températures d'utilisation.

3. Volume d'activation

Les volumes d'activation étant représentatifs du degré de liberté des chaînes macromoléculaires de notre réseau, il nous a paru intéressant de suivre leur éventuelle évolution lors de l'immersion. De façon similaire au II.E.3 du Chapitre II, les volumes d'activation sont déterminés *via* des essais de relaxation de contraintes à différents taux de déformation, à l'aide des mors submersibles de la DMA. Ces essais sont réalisés sur des échantillons DGEBA/DAMP saturés en eau, à 30°C, après une étape d'isotherme.

Etant donnée l'évolution du comportement mécanique macroscopique au cours de l'immersion, il est préférable d'observer l'évolution du volume d'activation en fonction de la contrainte équivalente appliquée, plutôt qu'en fonction de la déformation appliquée. Les courbes représentant cette évolution pour un système initial sec et saturé en eau sont présentées Figure XVII. De plus, l'étude de cette évolution doit tenir compte des domaines visco-élastique et visco-plastique, ainsi que leur évolution lors du vieillissement hygrothermique (cf.II.B.1 de ce chapitre).

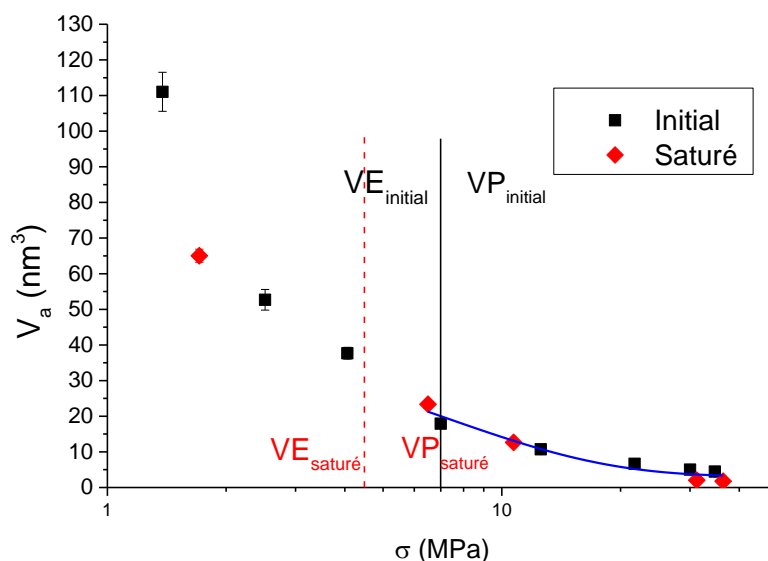


Figure XVII : Evolution des volumes d'activation du système DGEBA/DAMP en fonction de la contrainte équivalente appliquée, à l'état initial et saturé en eau.

Dans le domaine visco-plastique commun aux états sec et saturé en eau (>7 MPa), nous remarquons une évolution identique des volumes d'activation à l'état initial sec et à l'état saturé en eau. Les volumes d'activation diminuent faiblement jusqu'à se stabiliser. Par conséquent, l'influence de l'eau sur ces volumes d'activation visco-plastique est nulle. Nous expliquons cela par un phénomène de compensation entre l'encombrement des chaînes macromoléculaires par les molécules d'eau (réduisant ainsi le degré de liberté des chaînes, et donc le volume d'activation), et la plastification par l'eau qui augmente le degré de liberté des chaînes (et donc le volume d'activation).

Dans le domaine visco-élastique commun aux états sec et saturé en eau ($<4,5$ MPa), bien que nous disposions d'une seule donnée concernant l'état saturé en eau, nous constatons une plus faible valeur de cette valeur comparée à l'état initial sec. Ceci peut être expliqué par la présence d'eau qui entrave le déplacement réversible des chaînes. Néanmoins, dans le domaine visco-élastique, nous n'avons pas la présence de la plastification. Par conséquent, nous n'avons plus de phénomène compensatoire, ce qui implique une diminution des volumes d'activation.

Dans la suite de cette étude, nous allons étudier la réaction de nos systèmes avec une évolution de l'environnement, qui sera définie par un vieillissement hygrothermique cyclique du système DGEBA/DAMP.

III. Evolution de l'environnement

A. Protocole de vieillissement cyclique

Les enjeux de ce protocole de vieillissement cyclique sont d'étudier les phénomènes de diffusion de notre système DGEBA/DAMP lorsque l'environnement aqueux évolue, et d'appréhender les comportements réversibles et irréversibles de notre système lors de ces cycles.

Ce protocole de vieillissement cyclique est constitué de quatre étapes réparties en deux cycles (Figure XVIII) :

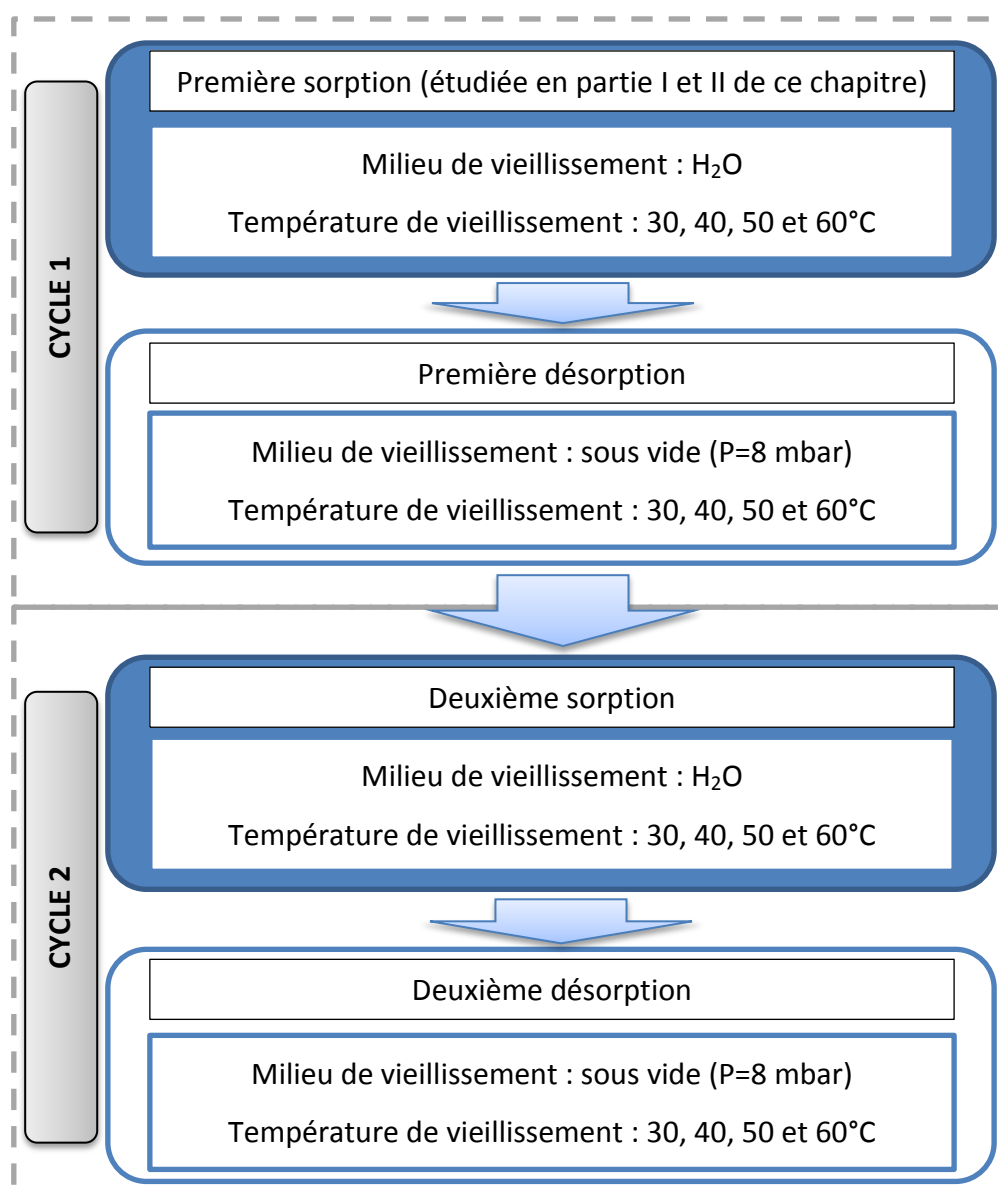


Figure XVIII : Protocole de vieillissement cyclique

Les échantillons utilisés sont les mêmes que ceux décrits dans la partie I.A de ce chapitre. Les étapes de désorption sont effectuées à l'aide de dessiccateurs placés dans des étuves à température de vieillissement définie, et reliés à des pompes à vide permettant des pressions de 8 mbar. Les différentes étapes sont réalisées immédiatement à la suite les unes des autres, sans temps intermédiaire, sur les mêmes échantillons. Cela garantit une continuité du vieillissement sans phénomènes parasites.

B. Evolution des processus de diffusion

1. Etape de désorption

a) Evolution des paramètres de prise en eau

Un suivi gravimétrique est effectué lors de l'étape de désorption afin de traduire le comportement du système DGEBA/DAMP lors de cette étape. Les courbes de désorption pour les quatre températures d'études sont présentées Figure XIX :

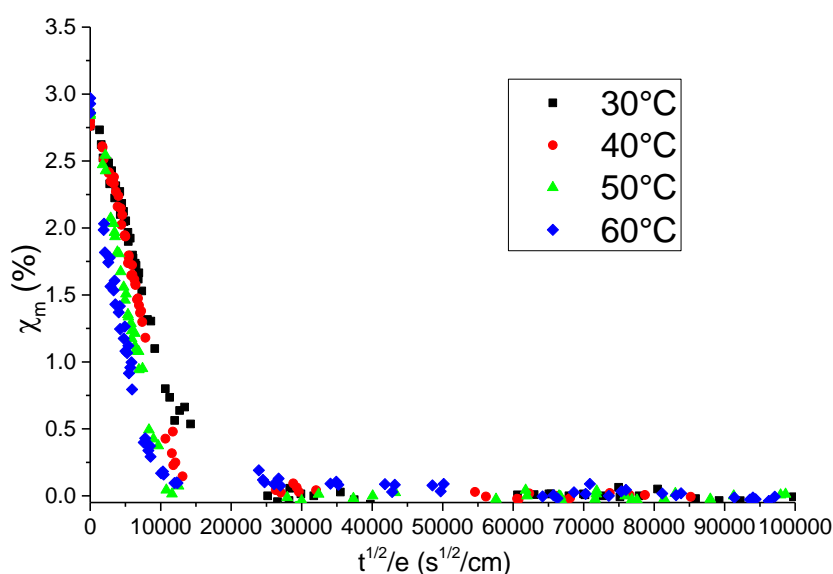


Figure XIX : Courbes de désorption du système DGEBA/DAMP pour les quatre températures étudiées

Pour toutes les températures, le processus de désorption est constitué de deux étapes : une étape de désorption rapide de l'eau, suivie d'une étape stationnaire où la teneur en eau n'évolue plus. Nous remarquons que cette teneur à l'équilibre (Tableau VIII) est nulle quelle que soit la température, ce qui indique que le matériau ne possède pas d'eau résiduelle dans sa microstructure, autrement dit, qu'il n'y a pas d'eau fortement liée, ou irréversiblement piégée.

Tableau VIII : Teneurs massiques en eau à l'équilibre lors de la désorption

Température	30°C	40°C	50°C	60°C
χ_m^∞ (%)	0,01±0,03	0,00±0,02	0,00±0,02	0,01±0,04

Du point de vue cinétique, nous pouvons remarquer la présence d'un phénomène thermoactivé de la désorption, avec des chutes plus rapides de la teneur en eau avec l'augmentation de la température. C'est pourquoi nous calculons les coefficients de diffusion lors de l'étape de désorption pour les quatre températures étudiées. Cette détermination s'effectue de manière analogue à celle présentée partie I.B.3 (cf. Figure VI). Les résultats sont présentés Figure XX et Tableau IX :

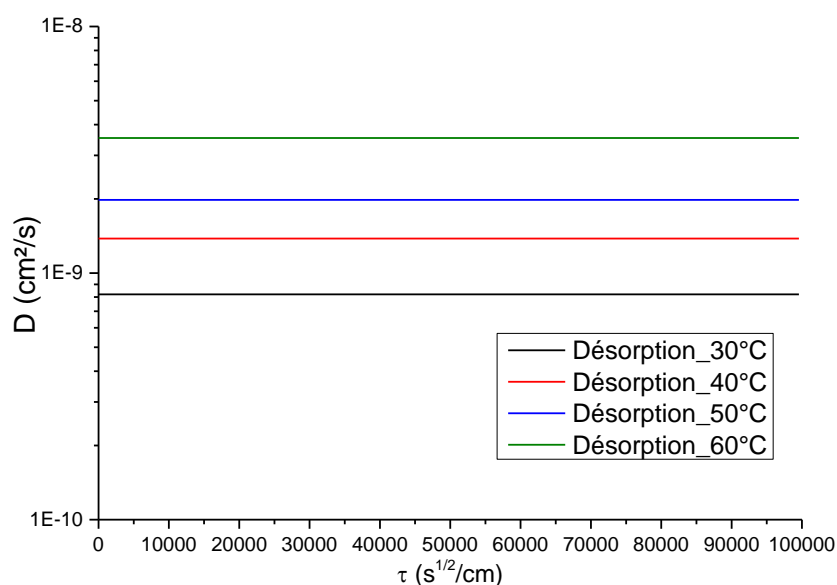


Figure XX : Evolution des coefficients de diffusion de désorption du système DGEBA/DAMP en fonction de τ , pour les quatre températures d'étude

Tableau IX : Valeurs de coefficients de diffusion de désorption du système DGEBA/DAMP

Température	30°C	40°C	50°C	60°C
$D_{\text{désorption}}$ (cm²/s)	$8,2 \times 10^{-10}$	$13,8 \times 10^{-10}$	$19,8 \times 10^{-10}$	$35,3 \times 10^{-10}$

Les coefficients de diffusion sont constants au cours de l'étape de désorption, ce qui traduit une diffusion purement fickienne de notre système. Il est donc à noter un changement de comportement de diffusion entre l'étape de sorption et de désorption. Ce point sera étudié par la suite. Etant donné le caractère Arrhenien de la diffusion, nous nous intéressons encore une fois aux paramètres thermodynamiques de cette désorption, que nous comparons à ceux de l'étape de sorption (Figure XXI et Tableau X).

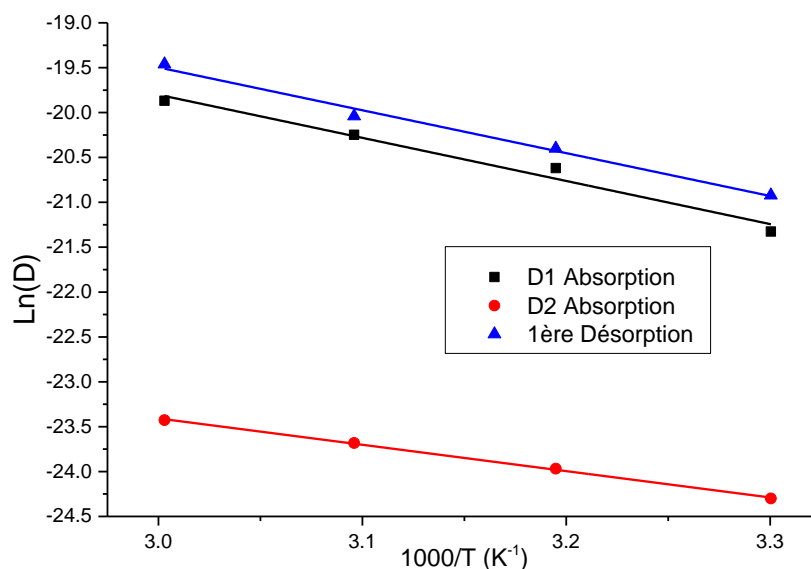


Figure XXI : Evolution des coefficients de diffusion D_1 et D_2 et $D_{\text{désorption}}$ en fonction de l'inverse de la température

Tableau X : Paramètres thermodynamiques liés au processus de sorption et de désorption du système DGEBA/DAMP

Parametres d'Arrhenius	D_1	D_2	$D_{\text{désorption}}$
ΔH (kJ/mol)	40,0	24,4	39,7
D_0 (cm²/s)	$4,6 \times 10^{-3}$	$4,6 \times 10^{-7}$	5.7×10^{-3}

Si l'on compare l'enthalpie de diffusion au début de la sorption et l'enthalpie de diffusion de désorption, nous observons des valeurs identiques, ce qui veut donc dire que les mécanismes mis en jeu lors de l'étape de désorption sont aussi coûteux en énergie que ceux de début de sorption. Nous pouvons en conclure que les processus de diffusion dans le cas de la désorption sont similaires à ceux décrits dans la partie I.B.3 de ce chapitre.

Concernant l'index de perméabilité, nous enregistrons une légère augmentation dans le cas de la désorption, ce qui induit une augmentation du nombre de chemins de diffusion possibles par rapport au début de la sorption. Cela est peut être un élément indiquant un changement au niveau de la microstructure de notre système, ayant pour conséquence un changement de comportement diffusif (sorption pseudo-fickienne et désorption fickienne).

Cette étape de désorption met en évidence des évolutions au niveau du phénomène de diffusion, aussi bien au niveau des paramètres qu'au niveau des comportements. Nous allons étudier la conséquence de cette étape de désorption sur les paramètres microstructuraux de notre système.

b) Evolution des paramètres microstructuraux

Dans la partie II de ce chapitre, des évolutions physico-chimique et mécanique ont été mises en évidence. Après l'étape de désorption, il est judicieux de s'interroger sur la réversibilité ou non de ces évolutions, et s'il apparaît d'autres changements microstructuraux, dus à l'histoire hygrothermique de notre matériau.

A l'aide de la DMA, nous effectuons des essais de traction sur un ensemble de 5 films libres DGEBA/DAMP désorbés afin de calculer les modules d'Young à l'état désorbé (Figure XXII). Ces essais suivent le même protocole que pour les essais initiaux sec et saturé en eau. Les valeurs de module d'Young sont exprimées et comparées à celle de l'état initial et l'état saturé dans le Tableau XI.

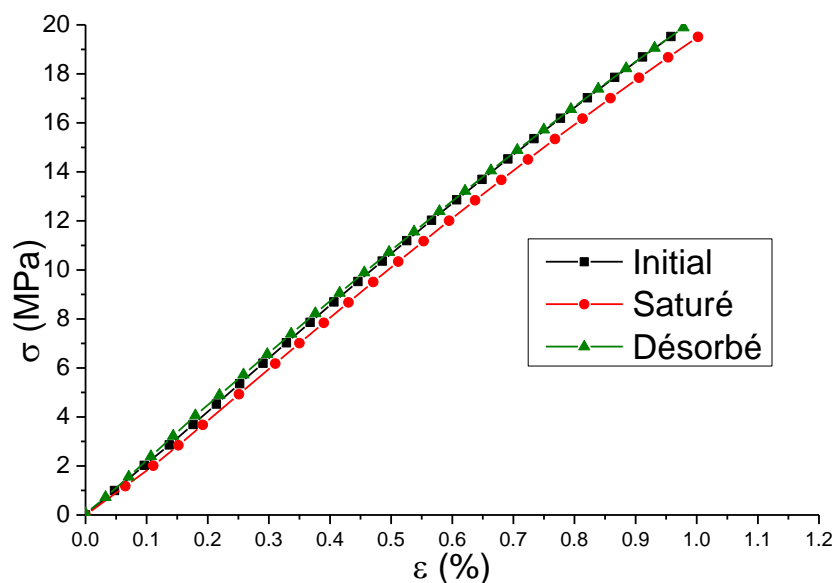


Figure XXII : Courbes de traction de films libres DGEBA/DAMP à l'état initial, saturé en eau et désorbé.

Tableau XI : Modules d'Young du système DGEBA/DAMP dans différents états de vieillissement

Etat de vieillissement	Module d'Young (MPa)
Initial (sec)	2100 ± 55
Saturé en eau	1940 ± 58
Désorbé (sans eau résiduelle)	2110 ± 58

La Figure XXII et le Tableau XI nous montrent des comportements mécaniques identiques du système DGEBA/DAMP à l'état initial et désorbé, bien que l'on enregistre une chute de la rigidité à l'état saturé en eau. Cela indique un effet plastifiant de l'eau totalement réversible du point de vue de la rigidité de notre système. En effet, à l'état saturé, les molécules d'eau avaient rompu les liaisons secondaires du réseau entraînant une chute du module d'Young. A l'état désorbé, ces molécules d'eau sont complètement sorties du réseau, permettant la reformation de ces liaisons secondaires, et par conséquent la reprise de la rigidité à sa valeur initiale.

Afin de confirmer cette réversibilité totale de la plastification par l'eau, nous étudions le comportement de la température de transition vitreuse lors de l'étape de désorption, de façon similaire à la partie II.B.2. L'évolution de la T_g en fonction de la teneur en eau dans le système est présentée Figure XXIII :

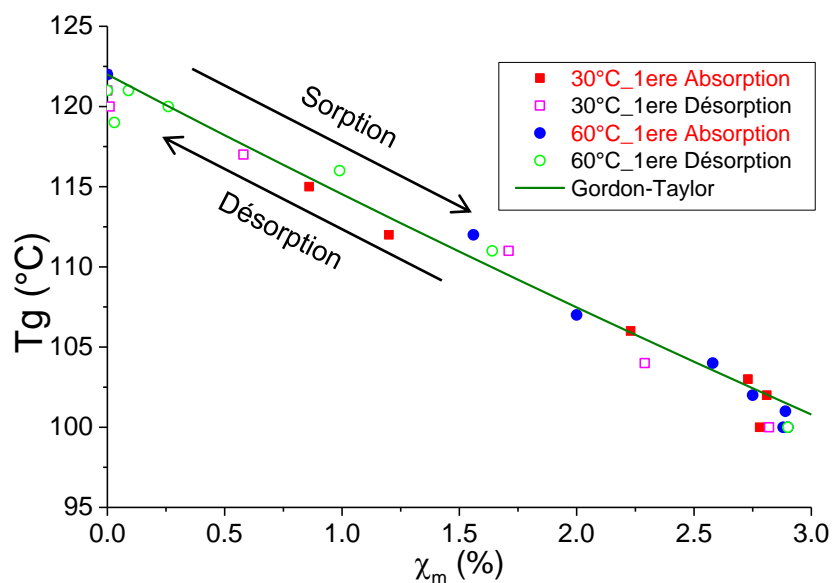


Figure XXIII : Evolution de la T_g du système DGEBA/DAMP en fonction de la teneur massique en eau, à 30°C et 60°C, pour l'étape de sorption et de désorption.

La Figure XXIII confirme la réversibilité de la plastification par l'eau. En effet, lors de la désorption, nous enregistrons une ré-augmentation de la T_g avec la diminution de la teneur en eau du polymère, pour retrouver une valeur de T_g du système désorbé égale à la T_g initiale. L'explication microstructurale de cette réversibilité (nouvelles créations de liaisons secondaires du réseau) est la même que celle des modules d'Young.

Afin de compléter cette caractérisation à l'état désorbé, nous nous intéressons aux volumes d'activation du système DGEBA-DAMP à l'état désorbé, que nous comparons au système à l'état initial. Ces volumes d'activation sont déterminés de la même façon que celle développée dans la partie II.B.3 de ce chapitre et dans la partie II.E.3 du Chapitre II, sur des échantillons désorbés en eau. Les résultats sont présentés Figure XXIV :

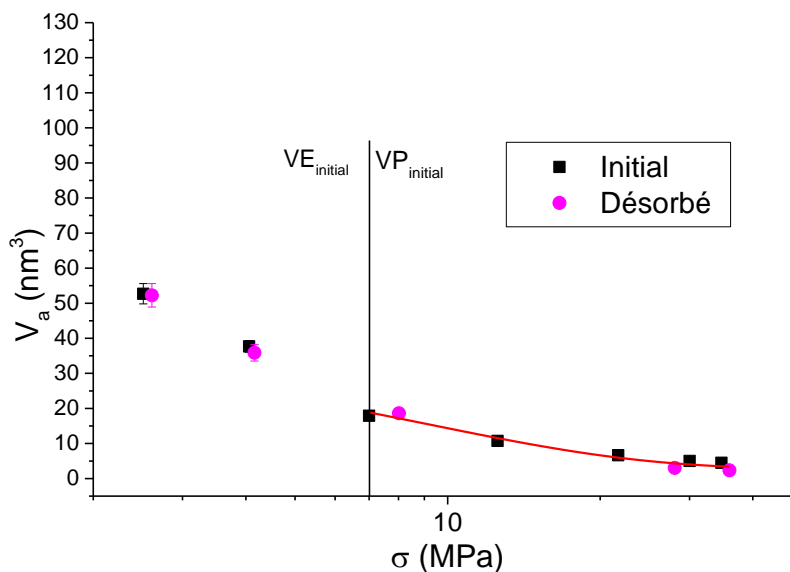


Figure XXIV : Volumes d'activation du système DGEBA-DAMP à l'état initial et désorbé

Quel que soit le domaine mécanique considéré (domaine VE ou VP), les volumes d'activation à l'état désorbé sont identiques à ceux de l'état initial sec. Cela nous indique donc que les chaînes macromoléculaires ont retrouvé leur degré de liberté initiale lors de la désorption. Par conséquent, l'évolution des volumes d'activation mise en évidence à l'état saturé (cf. II.B.3) est un phénomène totalement réversible avec la désorption en eau du système.

Bien que les propriétés physico-chimiques et mécaniques soient visiblement réversibles, il est utile de nous intéresser à l'analyse microstructurale de notre matériau à l'état désorbé. Pour cela, nous effectuons des essais de balayage en température à l'aide de la DMA, sur 5 films libres désorbés. Ces essais sont réalisés sur des échantillons soumis à une amplitude de déformation de 15 μm pour une fréquence de 1 Hz, avec un balayage en température de -100°C à $+180^\circ\text{C}$ à la vitesse de $3^\circ\text{C}/\text{min}$. À partir de ces balayages, nous pouvons étudier les éventuelles évolutions des relaxations α (T_g) et β , et calculer la densité de réticulation de notre système à l'état désorbé, grâce à la théorie de l'élasticité caoutchoutique [38, 39].

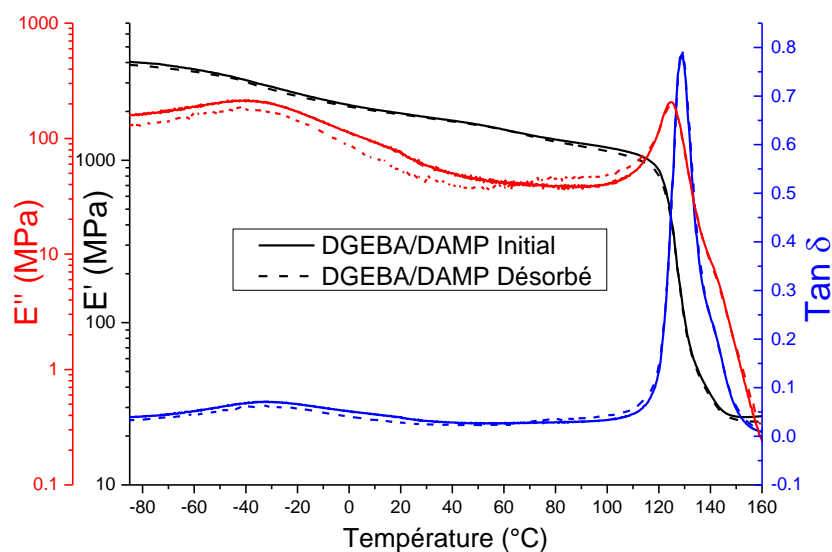


Figure XXV : Evolution des modules de conservation (E'), de perte (E'') et de $\tan(\delta)$ en fonction de la température, pour le système DGEBA/DAMP, à l'état initial et désorbé

Sur la Figure XXV, nous ne remarquons aucune évolution de la T_g entre l'état initial et l'état désorbé, ce qui confirme les résultats de la DSC. Néanmoins, nous pouvons noter une légère évolution de la transition β . Cette évolution est plus visible sur la Figure XXVI :

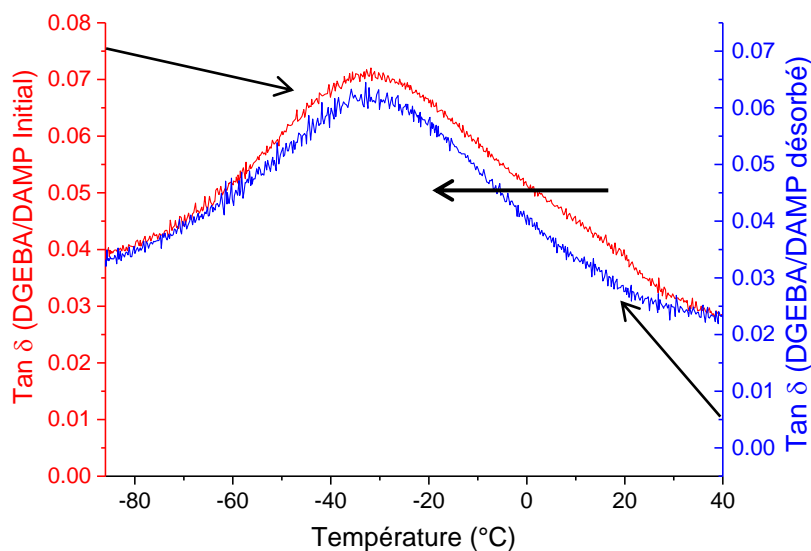


Figure XXVI : Evolution de $\tan \delta$ en fonction de la température pour le système DGEBA/DAMP à l'état initial et désorbé

La Figure XXVI met en évidence un rétrécissement de la largeur du pic de relaxation β . Rappelons que l'apparition de cette relaxation peut provenir des vibrations des groupements hydroxypropyléther et des mouvements des nœuds de réticulation [40-43].

Ainsi, d'après Cukierman [37], l'augmentation de la largeur de la transition β peut être interprétée par la difficulté de mouvement des unités hydroxyéther. Du fait de ces entraves, il se produit une élévation de la barrière d'énergie à franchir pour que ces mouvements se débloquent, et donc une élévation de température. En raisonnant à l'inverse, le rétrécissement de la largeur du pic nous indique des mouvements plus aisés et plus homogènes de ces unités. Nous pouvons en déduire qu'à l'état initial, une fraction de ces groupements hydroxypropyléther et de ces nœuds de réticulation était plus contrainte que les autres, et donc qu'il fallait plus d'énergie (thermique) pour les relaxer. Cet apport d'énergie se traduit par un élargissement du pic de relaxation β vers les plus hautes températures. A l'état désorbé, l'histoire hygrothermique du matériau permet de relaxer ces portions de réseau contraint, et finalement, d'homogénéiser la microstructure, expliquant une relaxation β moins dispersée en température.

Afin de vérifier qu'il n'y a pas de phénomène de dégradation chimique de notre système (hydrolyse, scission de chaînes, etc...), nous recalculons la densité de réticulation à l'aide de la théorie de l'élasticité caoutchoutique (cf. II.C du chapitre II). En effet, dans le cas de dégradation chimique du réseau, nous serions face à des évolutions de densité de réticulation [3]. Les résultats sont présentés Tableau XII :

Tableau XII : Densité de réticulation du système DGEBA/DAMP à l'état initial et désorbé

	Etat initial	état désorbé
$\nu \text{ (mol.m}^{-3}\text{)}$	2460 ± 80	2415 ± 165

Ces résultats permettent de conclure qu'il n'y a pas de modification de la densité de réticulation. Par conséquent, notre système n'a, à priori, pas subi de dégradation de sa structure chimique.

Pour s'assurer que la structure chimique de notre système n'a effectivement pas été modifiée par le cycle de sorption-désorption, une analyse par spectroscopie IRTF est réalisée sur des films libres vieillis, et comparée au spectre d'un film non-vieilli (Figure XXVII). Le protocole d'analyse est identique à celui décrit dans la partie II.A du chapitre II.

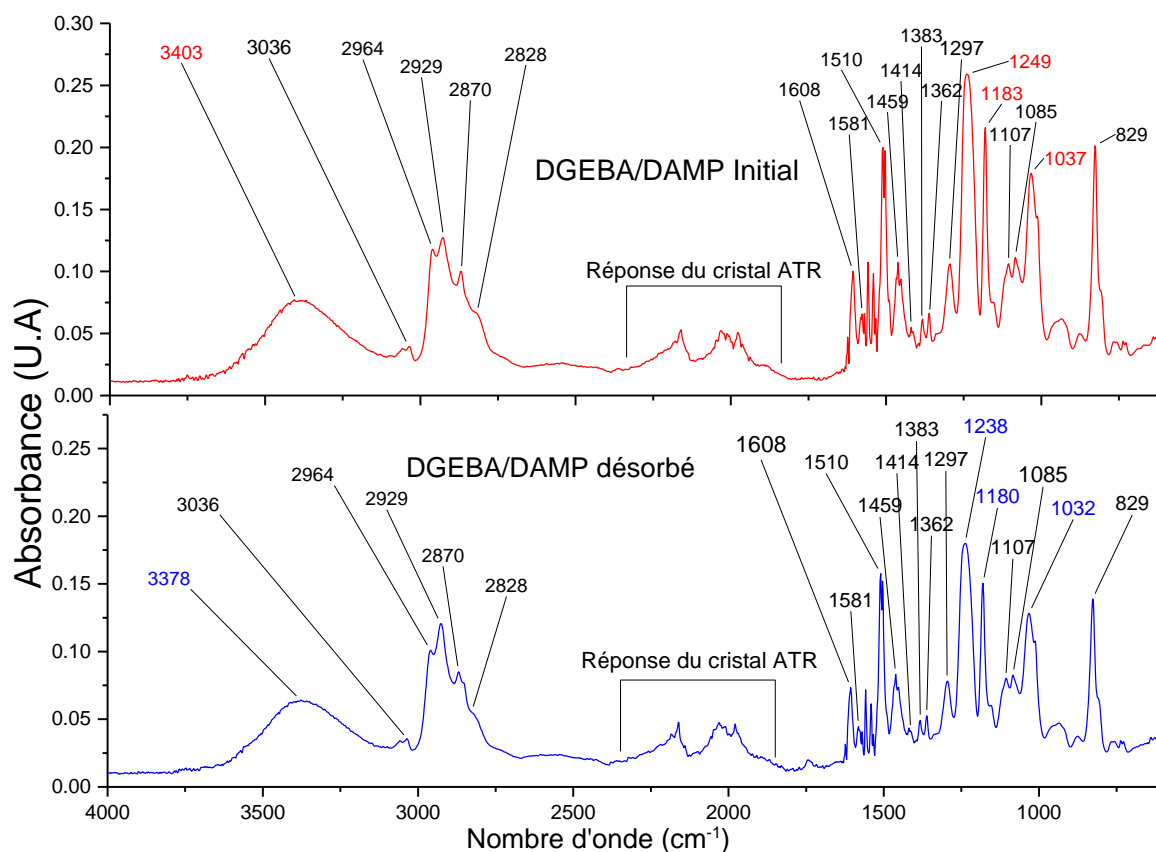


Figure XXVII : Spectre IRTF du système DGEBA/DAMP initial et désorbé.

Ces spectres IRTF ne montrent aucune apparition ou disparition de pic d'absorbance, ce qui n'implique aucune différence significative de la structure chimique de notre matériau. Par conséquent, nous pouvons conclure que notre système ne subit aucune dégradation chimique de sa structure à l'issue d'un cycle de sorption-désorption.

Néanmoins, nous remarquons que certains pics subissent un décalage de leur nombre d'onde. Ces pics (1037, 1183, 1249 et 3403 cm^{-1}) concernent les vibrations des groupes éther et alcool, constituant le groupe hydroxypropyléther (cf. Tableau IV du chapitre II). En effet, ces pics enregistrent un décalage vers des nombres d'onde plus faible entre l'état initial et l'état désorbé. Ce décalage est relié à la nature des forces d'interaction des liaisons concernées, et donc à l'état de contrainte de la microstructure, comme le montrent certaines études [44]. En effet, si des groupes hydroxypropylether contraints à l'état initial se retrouvent relaxés à l'état désorbé (comme le suggèrent les résultats de DMA ci-dessus), les forces d'interaction des liaisons concernées deviennent un peu plus faibles. Cela entraîne

donc une diminution de nombre d'onde correspondant à ces liaisons, autrement dit un décalage de ces pics vers des plus faibles valeurs de nombres d'onde.

L'ensemble des résultats concernant la désorption nous montre que le système DGEBA/DAMP enregistre des modifications microstructurales lors du cycle sorption-désorption, mais sans dégradation chimique de sa structure. Les propriétés physico-chimiques et mécaniques évoluent avec l'environnement de vieillissement, mais de façon totalement réversible.

Nous allons étudier maintenant le comportement de notre système lors d'un deuxième cycle de sorption-désorption.

2. Second cycle de sorption-désorption

a) Evolution des paramètres de prise en eau

Les phénomènes de diffusion de ce second cycle sont suivis par la méthode de gravimétrie, de la même manière que le premier cycle. Les courbes de sorption-désorption du second cycle sont présentées Figure XXVIII :

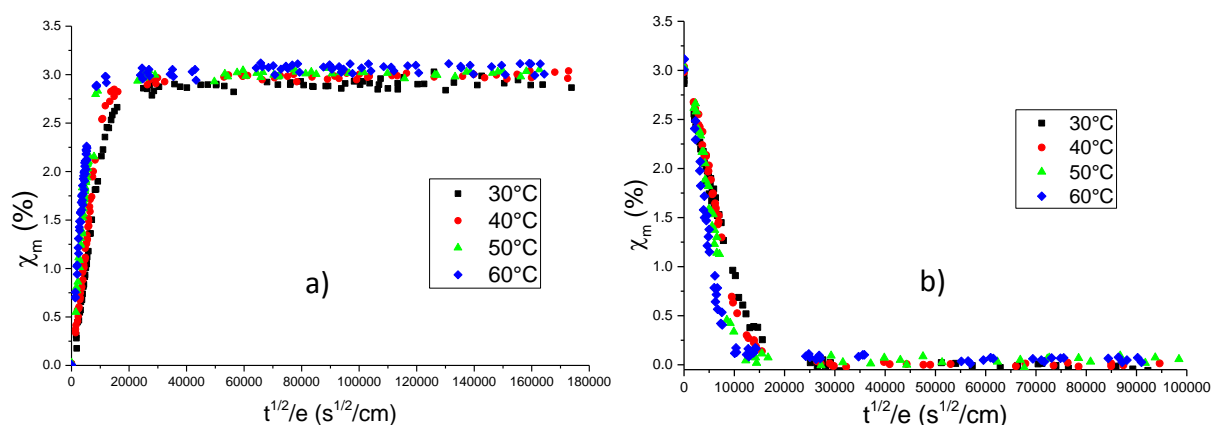


Figure XXVIII : Evolution de la teneur massique en eau du système DGEBA/DAMP pour les quatre températures d'étude, lors de la deuxième sorption (a) et deuxième désorption (b)

Nous retrouvons une diffusion de type fickienne lors de ces deux étapes, quelle que soit la température considérée, ce qui implique la disparition de l'hétérogénéité de diffusion présente lors de la première sorption. Cette diffusion lors de la deuxième sorption et deuxième désorption s'effectue en deux phases : une phase d'évolution rapide de la teneur en eau, suivi d'une phase de stabilisation de cette teneur. A la fin de la deuxième désorption,

les teneurs en eau sont nulles, révélant une désorption totale de l'eau, à l'instar de la première désorption. Nous pouvons ainsi en conclure en première approche que le phénomène de prise en eau de notre système DGEBA/DAMP est totalement réversible.

Concernant les teneurs massiques en eau à l'équilibre lors de la deuxième sorption, un léger changement est observé, comme le montre le Tableau XIII et la Figure XXIX.

Tableau XIII : Teneur massique en eau à l'équilibre lors de la première sorption et de la deuxième sorption

	30°C	40°C	50°C	60°C
χ_m 1ere sorption (%)	2,80±0,04	2,81±0,03	2,85±0,01	2,91±0,04
χ_m 2eme sorption (%)	2,91±0,04	2,99±0,03	3,02±0,02	3,07±0,03

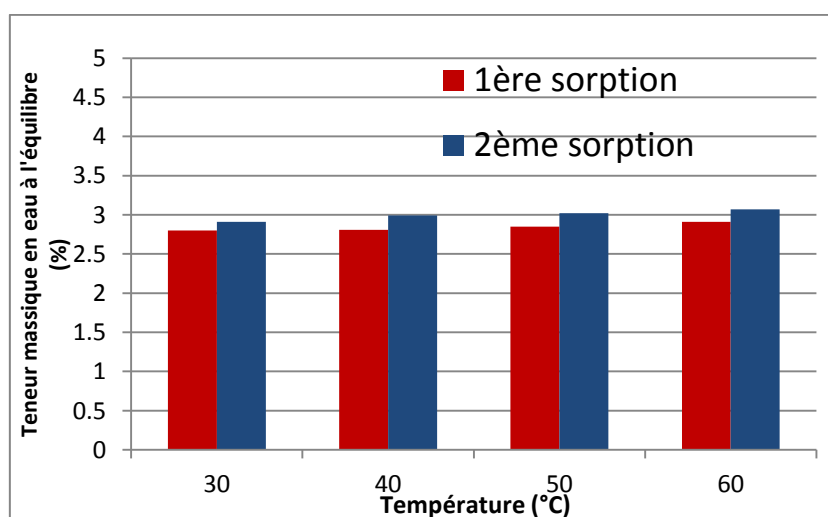


Figure XXIX : Teneur massique en eau à l'équilibre en fonction de la température, pour la première sorption et la deuxième sorption

Comme pour la première sorption, les teneurs à l'équilibre sont très peu dépendantes de la température. Néanmoins, une légère augmentation de la teneur à l'équilibre est observée (0,15%) en 2eme absorption. Cela veut donc dire que notre système possède une solubilité légèrement plus importante. Pour vérifier cela, nous calculons la solubilité du système DGEBA/DAMP lors de la deuxième sorption, avec le même formalisme que la partie I.B.2.b). Les valeurs sont regroupées Tableau XIV et comparées à celles de la première sorption. Leurs évolutions avec l'inverse de la température sont présentées Figure XXX.

Tableau XIV : Solubilités en eau du réseau DGEBA/DAMP pour les différentes températures d'étude, pour les deux étapes de sorption

	30°C	40°C	50°C	60°C
S_{1ere sorption} (mol.m ⁻³ .Pa)	0,434	0,253	0,154	0,097
S_{2eme sorption} (mol.m ⁻³ .Pa)	0,446	0,269	0,163	0,103

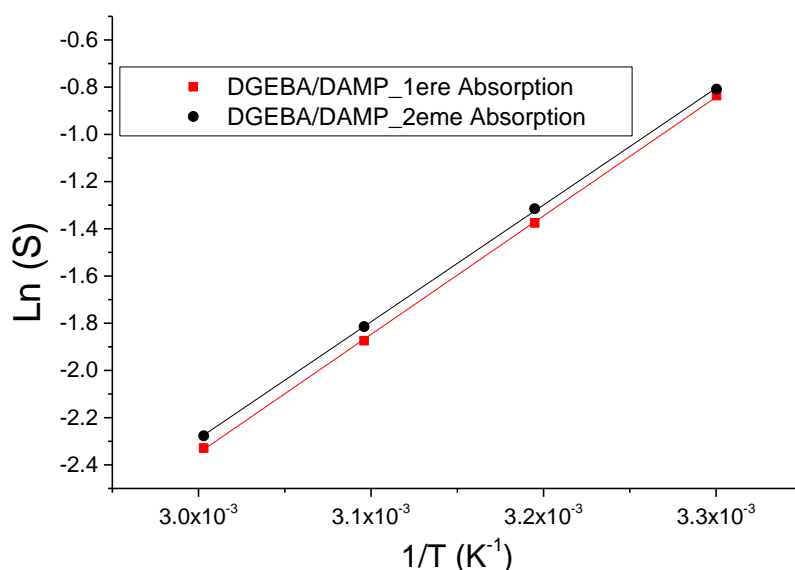


Figure XXX : Evolution de la solubilité en fonction de 1/T pour les deux étapes de sorption

Nous constatons effectivement que la solubilité augmente légèrement lors de la deuxième sorption, expliquant des teneurs à saturation plus élevées. Afin de savoir quel paramètre thermodynamique peut expliquer cette augmentation de solubilité, nous calculons les paramètres d'Arrhenius relatifs à cette solubilité. Les valeurs d'enthalpie de solubilité et de facteur pré-exponentiel sont exprimées dans le Tableau XV.

Tableau XV : Paramètres thermodynamiques liés au processus de dissolution de l'eau dans le réseau DGEBA/DAMP lors des deux étapes de sorption

	H_s (kJ.mol ⁻¹)	S_0 (mol.m ⁻³ .Pa)
1^{ere} Sorption	-42	2,7x10 ⁻⁸
2^{eme} sorption	-41	3,6x10 ⁻⁸

Etant donné que les interactions polymère-eau sont les mêmes que lors de la première sorption, l'énergie libérée par le processus de dissolution est identique, ce qui

explique les valeurs voisines d'enthalpie de solubilité. Si nous nous intéressons au facteur pré-exponentiel, nous remarquons une légère augmentation de celui-ci lors de la deuxième sorption. Cette augmentation traduit un plus grand nombre des sites hydrophiles disponibles dans notre microstructure. Nous expliquons cette augmentation par la mise à disposition de groupes polaires présents au niveau des nœuds de réticulation (relaxation des unités hydroxypropyléther) inaccessibles lors de la première sorption, car ceux-ci étaient contraints par le réseau lors de la mise en œuvre (relaxation β plus étendue). Lors du premier cycle, les divers processus mis en œuvre ont permis de relaxer ces entités, les rendant accessibles aux molécules d'eau lors de la deuxième sorption. Cela a pour conséquence d'augmenter la solubilité de l'eau dans notre système.

Pour compléter cette analyse, des isothermes de sorption sont effectuées pour la deuxième sorption afin d'évaluer s'il y a des changements au niveau de la loi de diffusion. Les isothermes de la première et deuxième sorption sont tracées Figure XXXI :

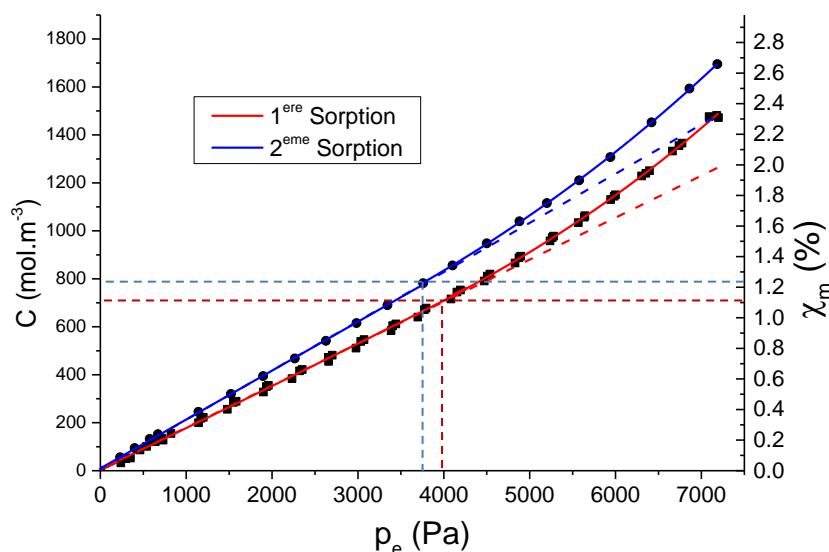


Figure XXXI : Isothermes de sorption du système DGEBA/DAMP lors de la première et deuxième sorption

Nous observons sur ce graphe deux allures similaires entre la première et la deuxième sorption, dont les caractéristiques ont été décrites partie I.B.2.a) de ce chapitre. Néanmoins, la pente de l'isotherme de la deuxième sorption est plus forte, ce qui est logique compte tenu de la relation entre cette pente et la solubilité de notre matériau (plus la solubilité est importante, plus la pente est élevée). Concernant l'écart à la droite pour les

hautes pressions d'équilibre, nous observons que ce dernier est identique dans les deux cas. Cela signifie que le phénomène de cluster d'eau dans le matériau est le même lors des deux sorption, indiquant une indépendance de ce phénomène avec l'histoire hygrothermique du système DGEBA/DAMP.

De façon analogue à la première sorption, nous remarquons un comportement en deux régimes : un premier régime linéaire, puis un second régime marquant une déviation positive de la loi d'Henry. Bien que cette déviation positive soit identique à celle de la première sorption, les valeurs limite d'apparition de ce régime ont évolué entre la première sorption et la seconde sorption, compte tenu de l'évolution de la solubilité. Ce régime apparaît pour une valeur de pression d'équilibre d'environ 3800 Pa et une teneur massique à l'équilibre d'environ 1,22 %.

Après avoir étudié le comportement en régime stationnaire de notre système, nous allons étudier l'aspect cinétique de la diffusion lors du second cycle de sorption-désorption. De la même manière que la première désorption, les coefficients de diffusion du deuxième cycle sont constants tout au long des étapes de sorption et de désorption, répondant ainsi à une diffusion purement fickienne. Les valeurs de ces coefficients sont regroupées Tableau XVI et leurs évolutions en fonction de $1/T$ sont tracées Figure XXXII.

Tableau XVI : Valeurs de coefficient de diffusion du système DGEBA/DAMP pour le second cycle de vieillissement

Température	30°C	40°C	50°C	60°C
D_{2eme Sorption} (cm²/s)	11,2x10 ⁻¹⁰	16,5x10 ⁻¹⁰	29,1x10 ⁻¹⁰	44,0x10 ⁻¹⁰
D_{2eme Désorption} (cm²/s)	9,2x10 ⁻¹⁰	13,6x10 ⁻¹⁰	21,4x10 ⁻¹⁰	38,2x10 ⁻¹⁰

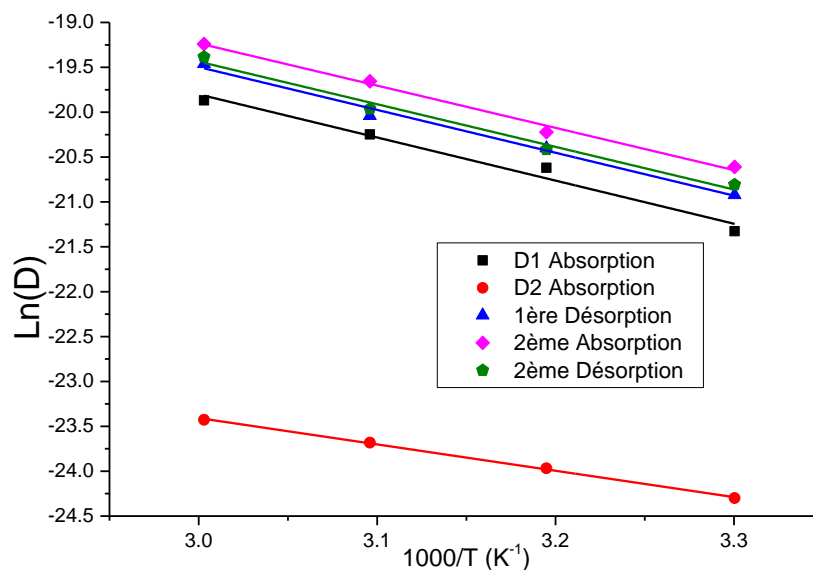


Figure XXXII : Evolution de $\ln(D)$ du système DGEBA/DAMP en fonction de l'inverse de la température pour toutes les étapes de vieillissement

Une évolution des coefficients de diffusion est visible à chaque étape de vieillissement. Les coefficients augmentent entre la première sorption et la première désorption, puis augmente une nouvelle fois lors de la deuxième sorption, pour finalement redescendre lors de la deuxième désorption à des valeurs proches de celles de première désorption. Pour caractériser ces évolutions, nous déterminons les paramètres d'Arrhenius de toutes ces étapes. Ces paramètres sont représentés Figure XXXIII et Figure XXXIV :

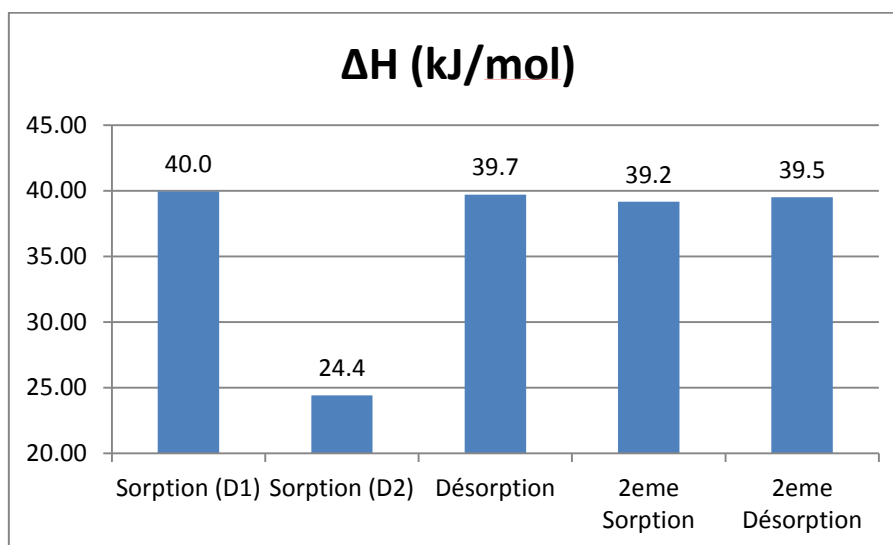


Figure XXXIII : Enthalpie de diffusion des différentes étapes de vieillissement du système DGEBA/DAMP

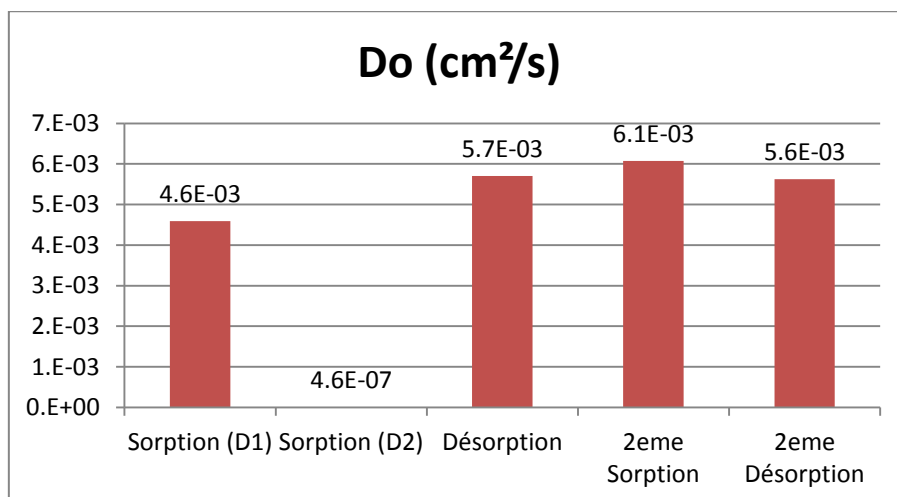


Figure XXXIV : Index de perméabilité des différentes étapes de vieillissement du système DGEBA/DAMP

Sur la Figure XXXIII, nous pouvons remarquer que l'enthalpie de diffusion est sensiblement la même pour toutes les étapes de diffusion (différence entre D_1 et D_2 expliquée partie I.B.3). Par conséquent, le changement microstructural qui se produit pendant le premier cycle n'impacte pas le coût énergétique de la diffusion, indiquant des processus de diffusion identiques.

Sur la Figure XXXIV, nous constatons une légère augmentation de l'index de perméabilité à partir de l'étape de désorption. D'après l'équation (III.20), cette augmentation implique une augmentation d'entropie de diffusion, autrement dit, une augmentation du nombre de chemins de diffusion possibles pour une molécule d'eau.

L'augmentation de l'entropie de diffusion est à mettre en parallèle avec la réorganisation du réseau. En effet, nous avons vu qu'à l'issue de l'étape de première désorption, des nœuds de réticulation et/ou des portions de chaînes macromoléculaires avaient été relaxés, les rendant accessibles à toute molécule d'eau diffusante. Par conséquent, lors du second cycle de sorption-désorption, toute la microstructure est devenue accessible à la diffusion d'eau. Cette nouvelle accessibilité entraîne une augmentation de la solubilité de notre système, et des cinétiques de diffusion plus importantes, avec des index de perméabilité plus élevés.

b) Evolution des paramètres dimensionnels

Comme dans le cas de la première sorption, il est judicieux de s'intéresser à l'évolution dimensionnelle de notre matériau lorsqu'il est soumis à un environnement aqueux. Cette évolution dimensionnelle s'effectue grâce à un suivi d'allongement de film libre DGEBA/DAMP, réalisé à l'aide des mors submersible de la DMA (cf. II.A). Les évolutions de la prise de volume relative et de la prise en eau lors de la deuxième sorption sont tracées Figure XXXV :

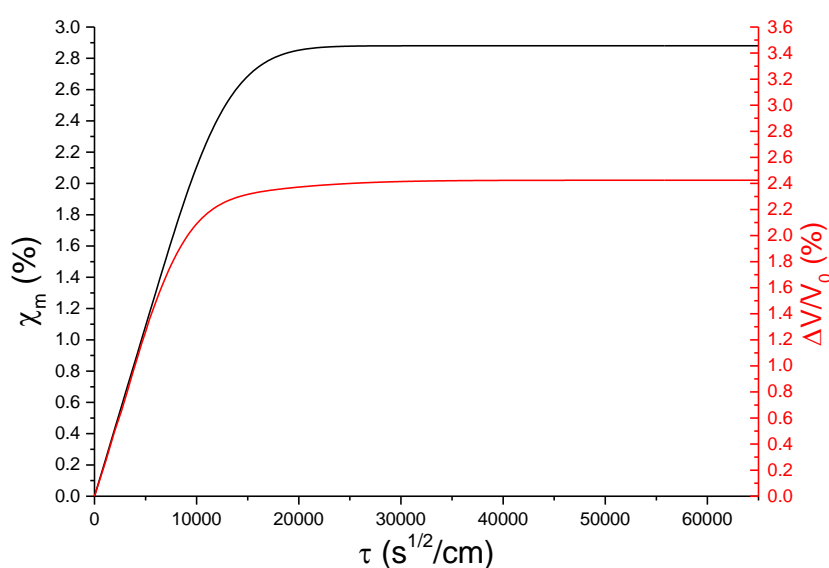


Figure XXXV : Evolutions de la prise de volume relative et de la prise en eau au cours de la deuxième sorption

Nous observons que la prise de volume relative évolue de façon analogue à la prise en eau au cours de la deuxième sorption : une augmentation rapide suivie d'une stabilisation. Par conséquent, il est encore une fois probable qu'il existe une relation de cause à effet entre la prise de masse et la prise de volume relative. Afin d'appréhender leurs évolutions relatives, nous traçons la prise de volume relative en fonction de la prise en eau :

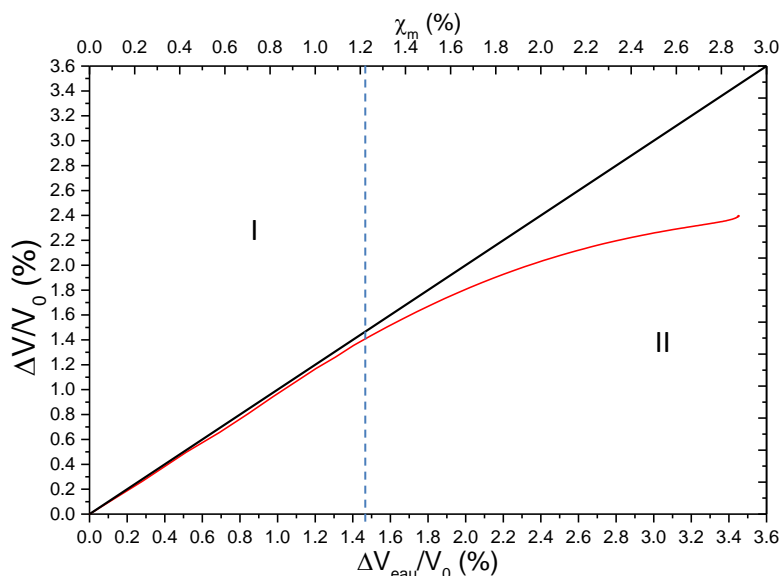


Figure XXXVI : Prise de volume relative en fonction de la prise de masse

Contrairement au gonflement de la première sorption, nous observons uniquement deux régimes de gonflement. Le troisième régime étant attribué au gonflement dû à la deuxième étape de sorption lors de la première sorption (cf. Figure I), il est logique de ne pas l'observer lors de la deuxième sorption, étant donnée le comportement purement fickien du système. Les deux autres régimes sont similaires à ceux rencontrés lors de la première sorption :

- Un premier régime (I) correspondant à des teneurs massique en eau de 0 à 1,22% environ.
- Un second régime (II) existant pour des valeurs de teneur massique en eau supérieurs à 1,22%.

Les raisons de l'existence de ces deux régimes sont les mêmes que pour la première sorption. Le régime I correspond à une loi d'additivité des volumes lors de la pénétration de l'eau dans le réseau macromoléculaire. Le régime II apparait pour une teneur massique en eau correspondant à la valeur caractéristique d'apparition de clusters d'eau lors de la deuxième sorption (Figure XXXI). La contraction volumique de l'eau due à la formation de clusters est encore une fois la cause permettant d'expliquer la déviation négative par rapport à la loi d'additivité des volumes représentatif du régime II.

C. Scénario de réorganisation structurale

L'ensemble des résultats concernant la diffusion de l'eau dans le système DGEBA/DAMP, ainsi que les évolutions de ces phénomènes de diffusion avec l'évolution de l'environnement de vieillissement permet de proposer un scénario expliquant les différents processus. Un schéma synthétique des possibles évolutions microstructurales au cours des étapes de vieillissement est présenté Figure XXXVII. Afin de rendre lisible ce scénario, le schéma est réalisé en deux dimensions, bien que celui-ci soit en réalité en trois dimensions. Nous pouvons décrire de façon synthétique ce scénario :

- Une microstructure initiale dépourvue d'eau est caractérisée par des chaînes macromoléculaires présentant des sites hydrophiles. A cause de contraintes internes développées lors de la mise en œuvre, certains sites hydrophiles sont contraints et inaccessibles à l'eau.
- Au début de la 1^{ère} sorption, les molécules d'eau pénètrent dans la microstructure et établissent des liaisons hydrogène avec les sites hydrophiles, effectuant des bonds de site en site. D'autre part, le système commence à gonfler.
- A la fin de la 1^{ère} sorption, le nombre important de molécules d'eau et l'énergie apportée par la diffusion de l'eau permettent de relaxer certains sites hydrophiles masqués, les rendant accessibles aux molécules d'eau. Cela entraîne une diffusion lente des molécules d'eau jusqu'à saturation.
- Lors de la désorption, l'énergie apportée par la diffusion de l'eau vers l'extérieur, ainsi que la faible pression externe (8mbar) permet la relaxation des derniers sites hydrophiles masqués, permettant une diffusion plus rapide et homogène grâce à la mise à disposition de plus de sites hydrophiles (augmentation des chemins diffusifs).
- Lors de la 2^{ème} sorption, le matériau est devenu totalement relaxé et homogène, permettant une diffusion purement fickienne et plus rapide que la 1^{ère} sorption grâce à des chemins diffusifs plus nombreux. L'augmentation de sites hydrophiles accessibles permet une solubilité plus importante avec une teneur à l'équilibre légèrement plus élevée.
- La 2^{ème} désorption s'effectue de la même manière que la 1^{ère} désorption, le matériau étant totalement relaxé, avec tous ses sites hydrophiles disponibles.

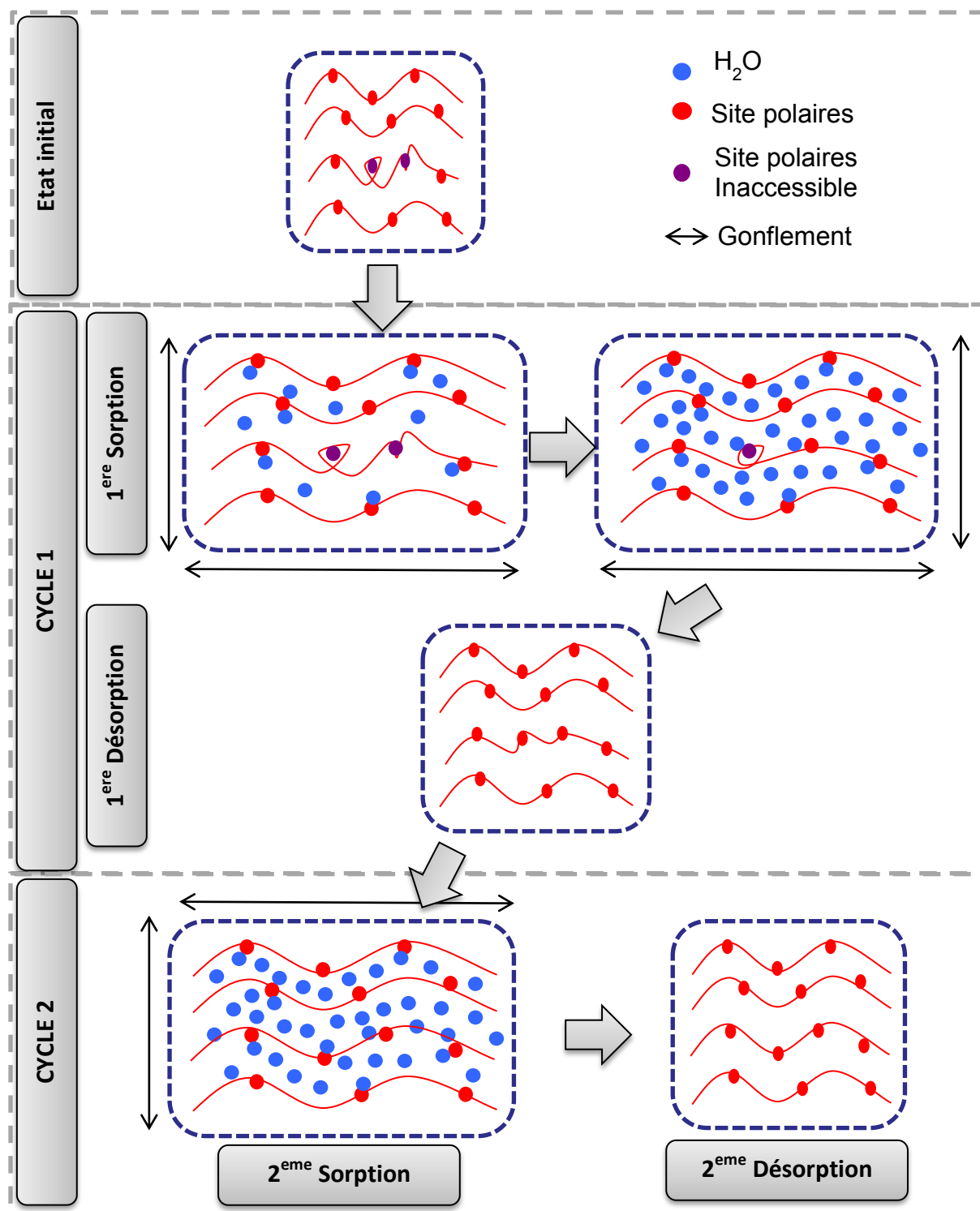


Figure XXXVII : Scénario décrivant les évolutions microstructurale durant les cycles de vieillissement hygrothermiques.

IV. Synthèse

Dans ce chapitre, nous avons étudié deux types d'influence sur le comportement hygrothermique de films libres à base époxy.

La première partie de ce chapitre s'est concentrée sur l'influence de la microstructure sur la réponse de films libres époxy lors de vieillissement hygrothermique en immersion. Pour cela, les comportements de films libres DGEBA/DAMP et DGEBA/TETA (issu de la thèse de NGUYEN [1]) ont été étudiés et comparés. Cela nous a permis de mettre en évidence des relations structure-propriétés lors des vieillissements :

- La concentration en groupes polaires est un paramètre qui régit les teneurs en eau à l'équilibre et la solubilité lors de l'immersion de film libre dans l'eau : plus la concentration en groupes polaires du polymère est élevée, plus il absorbe d'eau. Ainsi, ce n'est pas le volume libre qui régit la solubilité mais bien le nombre de liaisons possibles entre les molécules d'eau et le motif.
- La différence de microstructure entre DGEBA/TETA et DGEBA/DAMP n'a pas qualitativement d'influence sur la loi de diffusion lors de la première sorption : les matériaux répondent à une loi de Henry, se traduisant par une diffusion pseudo-fickienne avec évolution du coefficient de diffusion.
- Dans le domaine de température de vieillissement utilisé (30°C-60°C), la cinétique de diffusion est accélérée avec l'augmentation de cette température : présence d'un phénomène de diffusion thermoactivé dont les paramètres sont dépendants de la microstructure. L'enthalpie de diffusion est dépendante de la fraction de volume libre dans le matériau. En revanche, l'index de perméabilité est dépendant de la concentration en groupes polaires.

Les deuxième et troisième parties de ce chapitre ont été consacrées à la seconde partie de la problématique : l'influence de l'environnement sur la possible évolution de la microstructure et des propriétés des films libres DGEBA/DAMP :

- L'étape de mise sous vide de nos échantillons entraîne une désorption d'eau de façon purement fickienne, avec une teneur nulle à l'équilibre : l'eau est totalement désorbée de notre matériau.

- L'absorption d'eau par le polymère entraîne un phénomène de plastification par l'eau, impliquant une diminution de la rigidité et de la Tg. Ce phénomène est néanmoins totalement réversible avec la désorption totale de l'eau.
- Le matériau garde une intégrité structurale et chimique après un cycle de sorption-désorption. L'eau réagit uniquement via des liaisons de faible énergie avec le système DGEBA/DAMP.
- Le deuxième cycle de sorption-désorption est un phénomène purement fickien, ce qui implique une disparition de l'hétérogénéité de diffusion de la première sorption. Ce comportement est causé par une réorganisation de la microstructure au cours du vieillissement cyclique : des fractions de chaînes sont devenues accessibles à l'eau après avoir pu être relaxées lors de la première sorption et première désorption.

L'ensemble de ces résultats permet la compréhension de phénomènes de diffusion de notre système époxy modèle. La durabilité de ces matériaux est donc plus facile à évaluer grâce à la mise en place de relation structure-propriétés. La suite de ce travail est d'étudier le comportement de revêtement époxy modèle DGEBA/DAMP déposé sur des substrats acier lors de vieillissement hygrothermique. Cela nous permettra d'étudier l'influence de la microstructure au niveau des revêtements, de comparer les comportements revêtement/film libre pour mettre en évidence le rôle de l'interface revêtement/substrat. Le dernier point à étudier est le comportement diffusif de notre système avec l'application d'une contrainte visco-élastique.

Références

- [1] D.D. Nguyen, Revêtements polymères sous contraintes environnementales couplées, in, Université de La Rochelle, La Rochelle, 2012.
- [2] J. Kittel, Nouvelles données sur l'origine du pouvoir protecteur anticorrosion de revêtements organiques et sur sa dégradation, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), Paris, 2001, pp. 129.
- [3] J. Verdu, AM 3165: Action de l'eau sur les plastiques, Techniques de l'ingénieur, (2000) 8.
- [4] B. Fayolle, J. Verdu, Vieillissement physique des matériaux polymères, Techniques de l'ingénieur, (2005) 19.
- [5] A.R. Berens, Diffusion and relaxation in glassy polymer powders: 1. Fickian diffusion of vinyl chloride in poly(vinyl chloride), *Polymer*, 18 (1977) 697-704.
- [6] A.R. Berens, H.B. Hopfenberg, Diffusion and relaxation in glassy polymer powders: 2. Separation of diffusion and relaxation parameters, *Polymer*, 19 (1978) 489-496.
- [7] N. Coniglio, K. Nguyen, R. Kurji, E. Gamboa, Characterizing water sorption in 100% solids epoxy coatings, *Progress in Organic Coatings*, 76 (2013) 1168-1177.
- [8] V. Bellenger, E. Morel, J. Verdu, Structure-properties relationships for densely crosslinked epoxide-amine systems based on epoxide or amine mixtures, *Journal of Materials Science*, 23 (1988) 4244-4250.
- [9] S. Bistac, M.F. Vallat, J. Schultz, Durability of steel/polymer adhesion in an aqueous environment, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 18 (1998) 365-369.
- [10] Y. Ding, M. Liu, S. Li, S. Zhang, W.-F. Zhou, B. Wang, Contributions of the Side Groups to the Characteristics of Water Absorption in Cured Epoxy Resins, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 202 (2001) 2681-2685.
- [11] D.W. Van Krevelen, P.J. Hoftyzer, Properties of polymers, their estimation and correlation with chemical structure, Elsevier Scientific Pub. Co., 1976.
- [12] J.-P. Pascault, H. Sautereau, R.J.J. Williams, J. Verdu, Thermosetting Polymers, Marcel Dekker, INC, New York, 2002.
- [13] M. Klopffer, H., B. Flaconneche, Transport de molécules gazeuses dans les polymères : revue bibliographique, *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP*, 56 (2001) 223-244.

- [14] P.Y. Le Gac, G. Roux, P. Davies, B. Fayolle, J. Verdu, Water clustering in polychloroprene, *Polymer*, 55 (2014) 2861-2866.
- [15] A. Apicella, R. Tessieri, C. de Cataldis, Sorption modes of water in glassy epoxies, *Journal of Membrane Science*, 18 (1984) 211-225.
- [16] B.H. Zimm, J.L. Lundberg, Sorption of Vapors by High Polymers, *The Journal of Physical Chemistry*, 60 (1956) 425-428.
- [17] A. Tcharkhtchi, P.Y. Bronnec, J. Verdu, Water absorption characteristics of diglycidylether of butane diol-3,5-diethyl-2,4-diaminotoluene networks, *Polymer*, 41 (2000) 5777-5785.
- [18] L.W. Jelinski, J.J. Dumais, R.E. Stark, T.S. Ellis, F.E. Karasz, Interaction of epoxy resins with water. A quadrupole echo deuterium NMR study, *Macromolecules*, 16 (1983) 1019-1021.
- [19] L.W. Jelinski, J.J. Dumais, A.L. Cholli, T.S. Ellis, F.E. Karasz, Nature of the water-epoxy interaction, *Macromolecules*, 18 (1985) 1091-1095.
- [20] P. Musto, L. Mascia, G. Ragosta, G. Scarinzi, P. Villano, The transport of water in a tetrafunctional epoxy resin by near-infrared Fourier transform spectroscopy, *Polymer*, 41 (2000) 565-574.
- [21] Y. Diamant, G. Marom, L.J. Broutman, The effect of network structure on moisture absorption of epoxy resins, *Journal of Applied Polymer Science*, 26 (1981) 3015-3025.
- [22] J. Zhou, J.P. Lucas, Hygrothermal effects of epoxy resin. Part I: the nature of water in epoxy, *Polymer*, 40 (1999) 5505-5512.
- [23] C. Carfagna, A. Apicella, L. Nicolais, The effect of the prepolymer composition of amino-hardened epoxy resins on the water sorption behavior and plasticization, *Journal of Applied Polymer Science*, 27 (1982) 105-112.
- [24] I. Merdas, F. ThomINETTE, A. Tcharkhtchi, J. Verdu, Factors governing water absorption by composite matrices, *Composites Science and Technology*, 62 (2002) 487-492.
- [25] B. De'Nève, M.E.R. Shanahan, Water absorption by an epoxy resin and its effect on the mechanical properties and infra-red spectra, *Polymer*, 34 (1993) 5099-5105.
- [26] M.J. Adamson, Thermal expansion and swelling of cured epoxy resin used in graphite/epoxy composite materials, *Journal of Materials Science*, 15 (1980) 1736-1745.

- [27] K. Derrien, P. Gilormini, The effect of moisture-induced swelling on the absorption capacity of transversely isotropic elastic polymer-matrix composites, *International Journal of Solids and Structures*, 46 (2009) 1547-1553.
- [28] A.-L. Durier, Contribution à l'étude de l'interaction contraintes-diffusion dans les polymères, in: *Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux, Arts et Métiers ParisTech (ENSAM), Paris, 2008*, pp. 148.
- [29] R. Ludwig, Water: From Clusters to the Bulk, *Angewandte Chemie International Edition*, 40 (2001) 1808-1827.
- [30] K. Laasonen, M. Parrinello, R. Car, C. Lee, D. Vanderbilt, Structures of small water clusters using gradient-corrected density functional theory, *Chemical Physics Letters*, 207 (1993) 208-213.
- [31] A. Apicella, L. Nicolais, Effect of water on the properties of epoxy matrix and composite, in: *Epoxy Resins and Composites I*, Springer Berlin / Heidelberg, 1985, pp. 69-77.
- [32] M. Gordon, J.S. Taylor, Ideal copolymers and the second-order transitions of synthetic rubbers. i. non-crystalline copolymers, *Journal of Applied Chemistry*, 2 (1952) 493-500.
- [33] R.M. Hodge, T.J. Bastow, G.H. Edward, G.P. Simon, A.J. Hill, Free Volume and the Mechanism of Plasticization in Water-Swollen Poly(vinyl alcohol), *Macromolecules*, 29 (1996) 8137-8143.
- [34] M. Sugisaki, H. Suga, S. Seki, ucirc, ocirc, Calorimetric Study of the Glassy State. IV. Heat Capacities of Glassy Water and Cubic Ice, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 41 (1968) 2591-2599.
- [35] P. Jenniskens, D.F. Blake, Crystallization of Amorphous Water Ice in the Solar System, *The Astrophysical Journal*, 473 (1996) 1104.
- [36] A. Chateauminois, B. Chabert, J.P. Soulier, L. Vincent, Dynamic mechanical analysis of epoxy composites plasticized by water: Artifact and reality, *Polymer Composites*, 16 (1995) 288-296.
- [37] S. Cukierman, Analyse moléculaire des relations entre structure chimique et propriétés dynamiques mécaniques des réseaux epoxy modèles, in, *Université de Paris VI, Paris, 1991*.
- [38] J. Verdu, Elasticité caoutchoutique, in: C. G'Sell, J.M. Haudin (Eds.) *Introduction à la mécanique des polymères*, Institut national polytechnique de Lorraine, 1994.

- [39] S. Etienne, L. David, Introduction à la physique des polymères - 2e éd, Dunod, 2012.
- [40] F.G. Garcia, B.G. Soares, V.J.R.R. Pita, R. Sánchez, J. Rieumont, Mechanical properties of epoxy networks based on DGEBA and aliphatic amines, *Journal of Applied Polymer Science*, 106 (2007) 2047-2055.
- [41] T. Takahama, P.H. Geil, The β relaxation behavior of bisphenol-type resins, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 20 (1982) 1979-1986.
- [42] J. Mijović, Time-dependent changes in mechanical properties of neat and reinforced epoxy resins, *Journal of Applied Polymer Science*, 27 (1982) 2919-2931.
- [43] Z. Petrović, N. Stojaković, Study of epoxy resin—filler interaction, *Polymer Composites*, 9 (1988) 42-50.
- [44] P.J. Lezzi, M. Tomozawa, R.W. Hepburn, Confirmation of thin surface residual compressive stress in silica glass fiber by FTIR reflection spectroscopy, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 390 (2014) 13-18.

Chapitre IV : Influence de la microstructure et d'une contrainte visco-élastique sur la durabilité de revêtements époxy modèle

I.	CARACTERISATION DES REVETEMENTS DGEBA/DAMP ET COMPARAISON AVEC LES FILMS LIBRES.....	170
II.	INFLUENCE DE LA MICROSTRUCTURE SUR LE VIEILLISSEMENT HYGROTHERMIQUE DES REVETEMENTS EPOXY MODELES	175
A.	PROTOCOLE DE VIEILLISSEMENT ET TECHNIQUE D'ANALYSE	175
1.	<i>Vieillissement des revêtements</i>	<i>175</i>
2.	<i>Caractérisation par spectroscopie d'impédance électrochimique</i>	<i>176</i>
B.	INFLUENCE DE LA MISE EN ŒUVRE ET DE LA MICROSTRUCTURE SUR L'ÉVOLUTION DE LA PRISE EN EAU	179
1.	<i>Courbes de sorption</i>	<i>179</i>
2.	<i>Teneur à l'équilibre</i>	<i>180</i>
3.	<i>Evolution dimensionnelle</i>	<i>183</i>
4.	<i>Cinétique de diffusion.....</i>	<i>187</i>
III.	INFLUENCE D'UNE CONTRAINTE VISCO-ELASTIQUE SUR LE COMPORTEMENT HYGROTHERMIQUE DE REVETEMENTS EPOXY MODELES	193
A.	PROTOCOLE DE MISE SOUS CONTRAINTE ET DE VIEILLISSEMENT.....	193
B.	EFFET DE LA CONTRAINTE VISCO-ELASTIQUE SUR LA PERMITTIVITE RELATIVE DU POLYMERE AVANT IMMERSION	195
1.	<i>Détermination de la permittivité relative avant immersion.....</i>	<i>195</i>
2.	<i>Approche thermodynamique</i>	<i>198</i>
C.	EFFET DE COUPLAGE DES TROIS PARAMETRES : EAU-TEMPERATURE-CONTRAINTES VISCO-ELASTIQUE.....	204
1.	<i>Courbes de sorption</i>	<i>204</i>
2.	<i>Teneur à l'équilibre</i>	<i>205</i>
3.	<i>Cinétique de diffusion.....</i>	<i>206</i>
4.	<i>Approche thermodynamique</i>	<i>209</i>
IV.	SYNTHESE.....	212
	REFERENCES	214

I. Caractérisation des revêtements DGEBA/DAMP et comparaison avec les films libres

Les revêtements DGEBA/DAMP sont mis en œuvre de façon similaire aux films libres (cf. I.B.3 du chapitre II). Ces revêtements sont réalisés à partir de mélange stœchiométrique et subissent le même protocole de réticulation que les films libres DGEBA/DAMP. Le seul changement dans la mise en œuvre est l'insertion d'une plaque d'acier qui sert de substrat, où est déposé le mélange non réticulé. Par conséquent, nous nous intéressons aux éventuels changements de propriétés physico-chimiques de la résine dus à la mise en œuvre sous forme de revêtements.

Dans un premier temps, nous nous sommes renseignés sur la rugosité de la plaque d'acier Q-Panel E24 type-R (Figure I) à l'aide de la fiche technique du produit. La valeur Ra de ces plaques est de l'ordre de 0,6-1,7 μm .

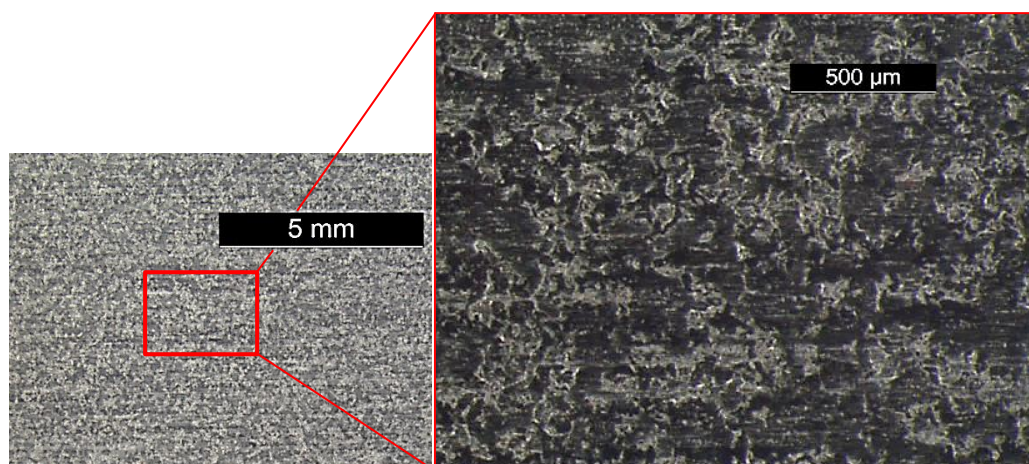


Figure I : Image de l'état de surface du substrat acier E24

Dans un second temps, nous réalisons des essais d'arrachement afin de caractériser la tenue à l'adhésion de notre système. Ces essais normalisés ISO 4624 [1] consistent à coller un plot métallique sur une plaque revêtue. Après séchage de la colle, une force croissante normale à la surface est appliquée au plot (de surface connue) jusqu'à décollement de la peinture. La valeur de contrainte est déterminée par simple lecture sur le dispositif (Figure II).

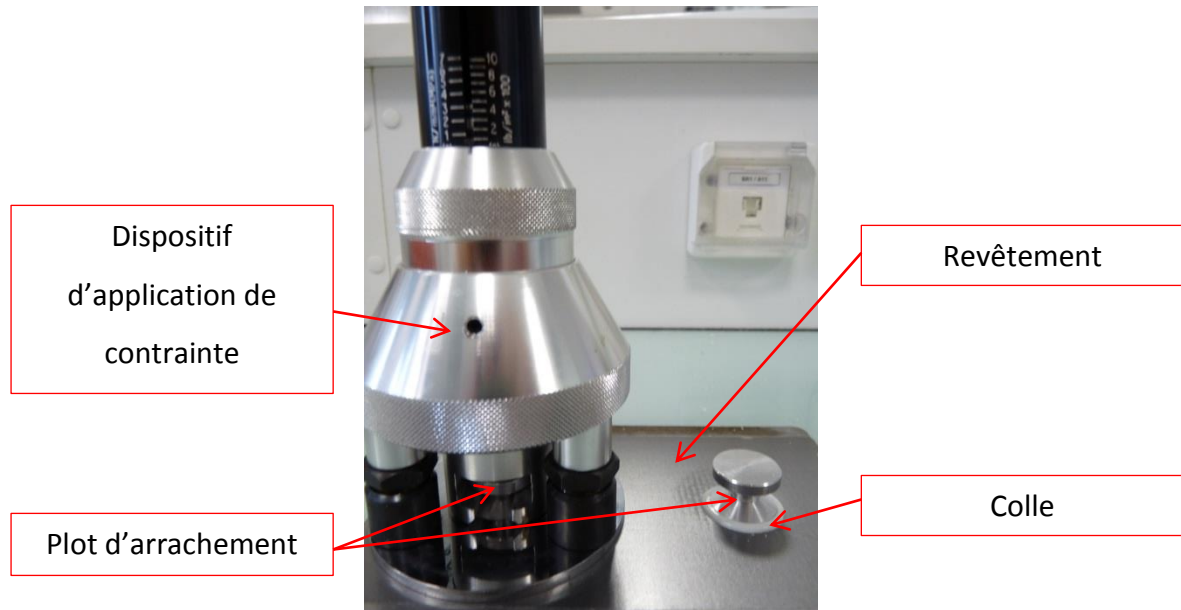


Figure II : Montage de l'essai d'arrachement

Les essais sont réalisés sur 6 échantillons. La contrainte d'arrachement est estimée à $1,1\text{MPa} \pm 0,5\text{MPa}$. Ces essais nous permettent aussi de caractériser le type de rupture de notre revêtement. Cette rupture est visible sur la Figure III :

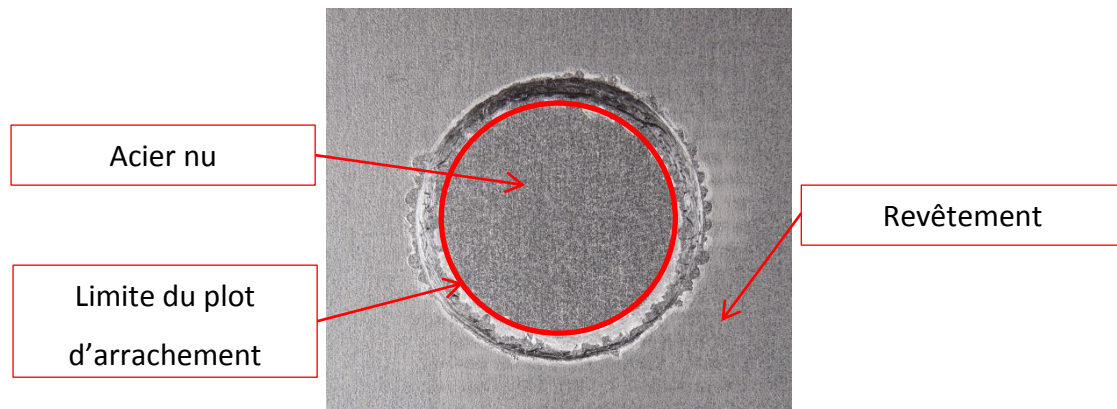


Figure III : Facies de Rupture du revêtement

La Figure III nous permet de dire que la rupture du revêtement DGEBA/DAMP est de type purement adhésif. En effet, le revêtement s'est totalement décollé du substrat laissant la surface d'acier sous le plot totalement dénudée.

Etant donné que la rupture est adhésive, nous prélevons des échantillons de revêtements DGEBA/DAMP par décollement minutieux de ceux-ci de la plaque d'acier. Nous analysons ensuite le revêtement DGEBA/DAMP par DSC en effectuant le même protocole de mesure que celui des films libres DGEBA/DAMP (cf. II.B.1 du chapitre II). Le thermogramme obtenu est comparé au thermogramme du film libre. Ces deux thermogrammes sont présentés Figure IV :

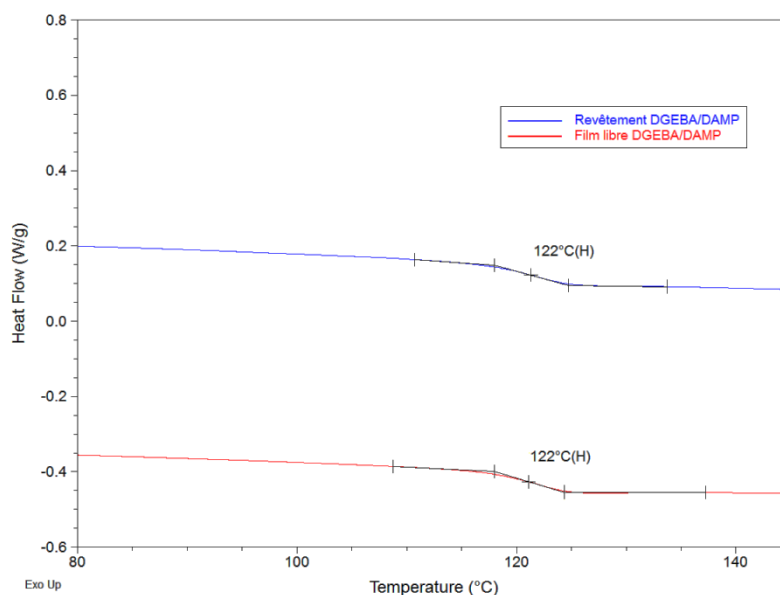


Figure IV : Thermogramme des revêtements et des films libres DGEBA/DAMP

La Figure IV montre des valeurs identiques de T_g pour le revêtement et pour le film libre DGEBA/DAMP. Cette valeur est de $122\pm 1^\circ\text{C}$. L'allure des deux thermogrammes est identique, ce qui montre l'absence de changement physico-chimique de la résine. En effet, dans le cas où il y aurait une réaction chimique entre un des constituants de la résine et le métal, on enregistrerait une évolution de la T_g , comme ce qui est montré dans les travaux d'Aufray [2].

Des balayages en température sont effectués à l'aide de la DMA sur des éprouvettes de revêtement DGEBA/DAMP (5 échantillons), afin de comparer les relaxations principales et secondaires des deux mises en forme. Le protocole de mesure est identique à celui utilisé pour les films libres (cf. II.B.2 du chapitre II). Les résultats sont présentés Figure V :

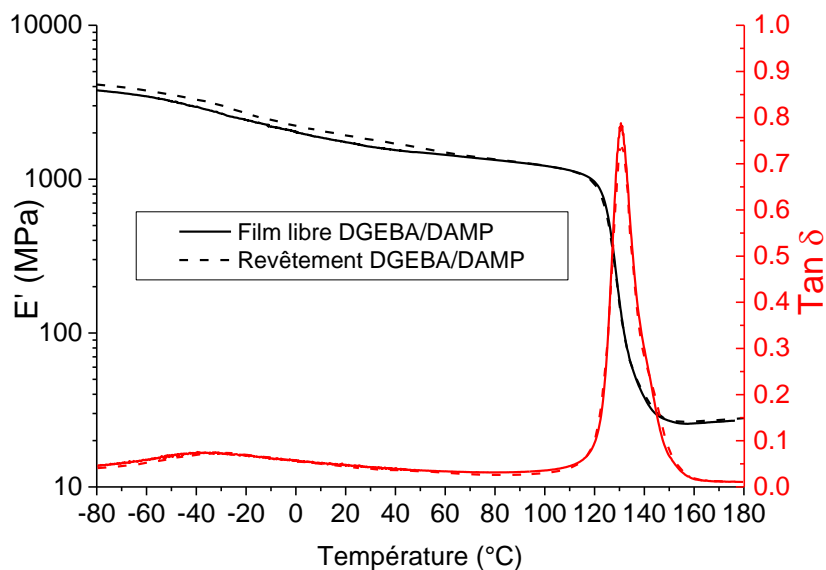


Figure V : Evolution des modules de conservation (E') et de $\tan(\delta)$ en fonction de la température, pour les films libres et les revêtements DGEBA/DAMP

La Figure V ne montre aucune différence au niveau des relaxations principale et secondaire, aussi bien au niveau des températures qu'au niveau des allures des pics de relaxation. Cela confirme les résultats obtenus en DSC concernant la T_g .

L'ensemble de ces résultats nous permet de dire que la structure physico-chimique des revêtements est visiblement identique à celle des films libres. De plus, la rugosité du substrat, la rupture adhésive du revêtement et l'absence de différence de propriétés physico-chimiques nous permet de dire que l'adhésion du revêtement au substrat d'acier s'effectue simplement par ancrage mécanique.

En conclusion, nous pouvons différencier les revêtements et les films libres par leurs conditions limites d'un point de vue mécanique, et par leurs surfaces d'exposition à l'environnement. Ces conditions sont représentées Figure VI :

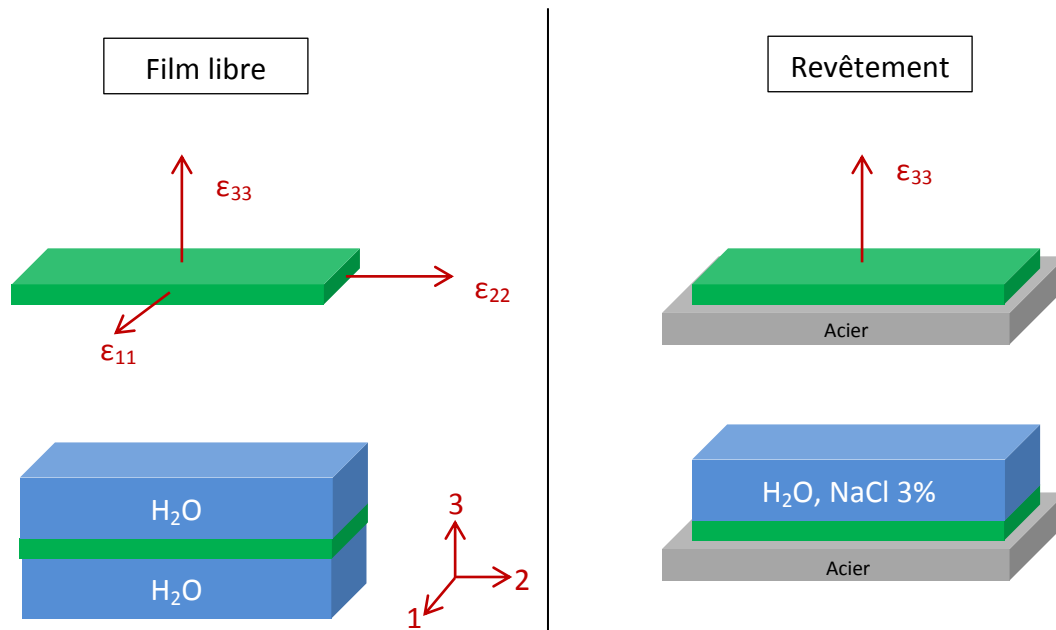


Figure VI : Schéma illustrant les conditions limites des films libres et des revêtements

Les films libres ont un degré de liberté de déformation dans les trois directions de l'espace, alors que les revêtements peuvent se déformer uniquement dans leur épaisseur. De plus, lors du vieillissement hygrothermique, les films libres sont soumis à un environnement aqueux sur deux de leurs surfaces (la diffusion suivant les surfaces de normales 1 et 2 est négligeable car $S_3 \gg S_1$ et $S_3 \gg S_2$), tandis que les revêtements sont soumis à un environnement salin sur une seule de leur surface (S_3).

II. Influence de la microstructure sur le vieillissement hygrothermique des revêtements époxy modèles

A. Protocole de vieillissement et technique d'analyse

1. Vieillissement des revêtements

Le vieillissement des revêtements DGEBA/DAMP est réalisé en mettant en contact une solution saline NaCl 3% massique et le revêtement, grâce à des cellules d'impédance en verre (Figure VII). Le contact et l'étanchéité est assuré par un joint torique en caoutchouc. La surface en contact est d'environ 16 cm². Ces vieillissements sont réalisés à différentes températures (30, 40, 50 et 60°C) en plaçant les montages dans des étuves MEMMERT®. Ces étuves jouent également le rôle de cage de Faraday, ce qui limite les perturbations extérieures lors des mesures d'impédance. Plusieurs échantillons sont utilisés afin de garantir une reproductibilité des résultats. Le protocole et les conditions de vieillissement sont identiques à ceux des revêtements DGEBA/TETA, ce qui permet de comparer les résultats des deux microstructures.

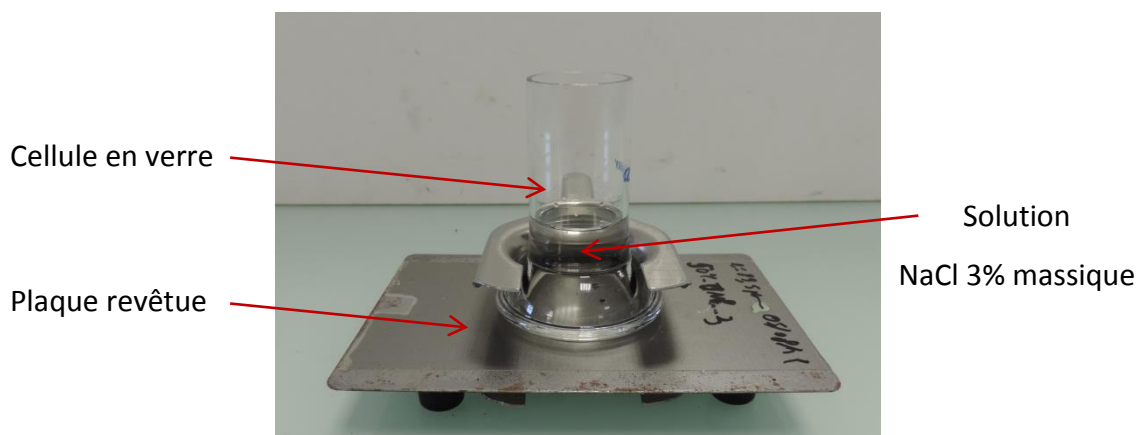


Figure VII : Montage de vieillissement hygrothermique des revêtements DGEBA/DAMP sur plaque d'acier

2. Caractérisation par spectroscopie d'impédance électrochimique

Le suivi de la prise en eau au cours du vieillissement hygrothermique s'effectue à l'aide de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). En effet, la méthode gravimétrique ne peut pas s'appliquer dans le cas d'un revêtement déposé sur une plaque d'acier car la variation de masse du polymère est négligeable devant la masse de la plaque d'acier seul, ce qui rendrait cette variation invisible à la mesure. La SIE permet d'avoir des résultats dont la reproductibilité est très satisfaisante, comme l'ont montré des études antérieures [3, 4]. Pour utiliser cette méthode, un montage à deux électrodes est utilisé. Il est constitué d'une électrode de travail (plaque d'acier de l'échantillon) et d'une contre électrode en graphite. Les mesures sont réalisées au potentiel d'abandon et à température de vieillissement avec un appareil GAMRY Femtostat FAS-1 pour les températures de 50°C et 60°C, et un appareil GAMRY Reference-600 pour les températures de 30°C et 40°C. Les conditions de mesures sont regroupées dans le Tableau I :

Tableau I : Conditions de mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique

Appareil	Perturbation	Nombre de points	Domaine spectral
Femtostat FAS-1	30mV r.m.s	11 points/décade	100mHz-100kHz
Reference-600	30mV r.m.s	11 points/décade	100mHz-1MHz

Un exemple de résultat de spectroscopie d'impédance électrochimique est donné Figure VIII sous forme de diagramme de Nyquist (Figure VIII-a) et de Bode (Figure VIII-b) :

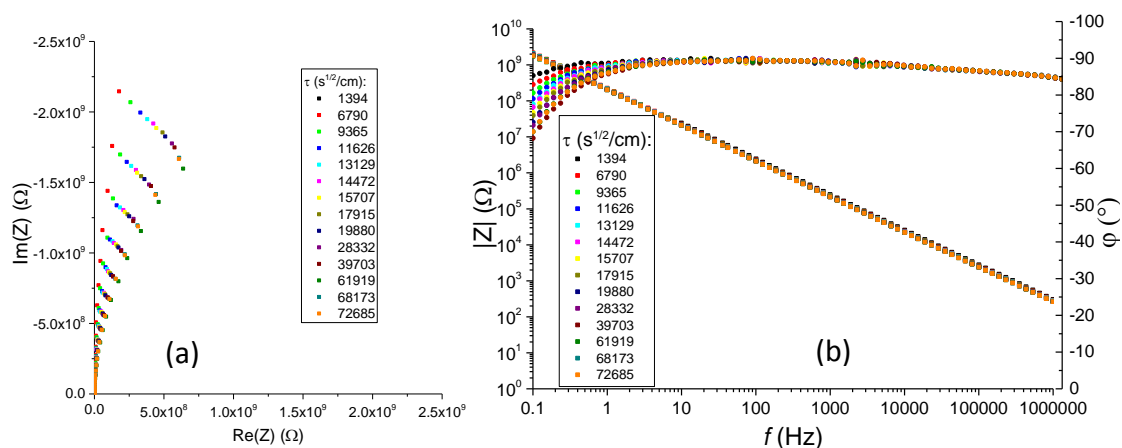


Figure VIII : Exemple de spectre d'impédance électrochimique d'un revêtement DGEBA/DAMP vieilli en solution saline NaCl 3% massique à 40°C

La détermination de la quantité d'eau absorbée à partir de la SIE est rendue possible par l'utilisation de la relation de Brasher et Kingsbury [5]. Les hypothèses et les conditions d'utilisation de cette loi sont discutées dans la partie V.A du chapitre I. Cette relation (équation (IV.1)) relie la teneur volumique en eau à la variation de la capacité du revêtement telle que :

$$\chi_v(\%) = 100 \times \frac{\log\left(\frac{C_f^t}{C_f^0}\right)}{\log(\varepsilon_w(T))} \quad (\text{IV.1})$$

avec C_f^0 et C_f^t les capacités du revêtement initial sec et au temps t
 ε_w la constante diélectrique relative de l'eau (fonction de la température)

La capacité du revêtement initial sec C_f^0 est déduite des mesures de capacités du revêtement en prenant l'ordonnée à l'origine des courbes représentant ces capacités en fonction de τ lors du vieillissement hygrothermique Figure IX.

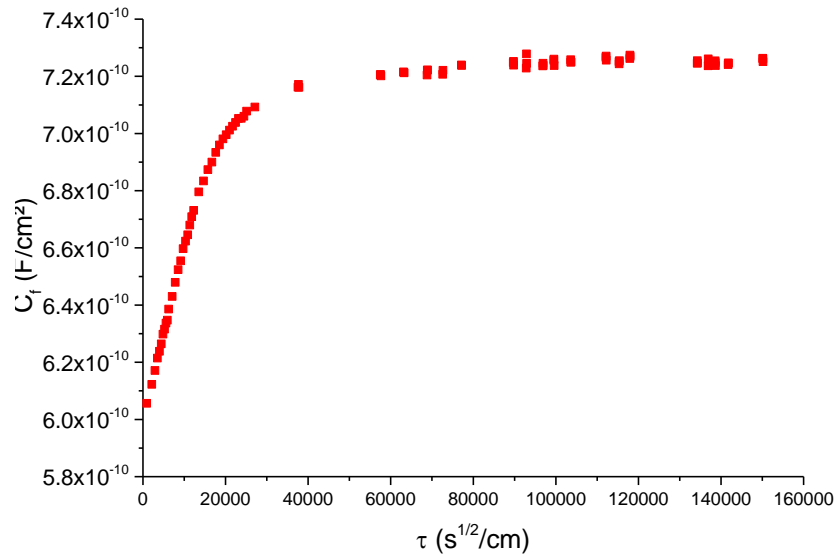


Figure IX : Evolution de la capacité d'un revêtement DGEBA/DAMP au cours du vieillissement hygrothermique à 30°C

La constante diélectrique relative de l'eau est un paramètre dépendant de la température, bien que de nombreuses études considèrent une valeur fixe à 80 (valeur valable à température ambiante). Les différentes valeurs de ε_w sont indiquées dans le Tableau II [6]:

Tableau II : Valeurs de la constante diélectrique relative de l'eau pour les différentes températures étudiées [6]

Température	30°C	40°C	50°C	60°C
ε_w	76,60	73,17	69,88	66,73

Les travaux de Nguyen [3] ont montré que le suivi de l'évolution de la capacité du revêtement était plus précis (pour ce type de système) avec l'utilisation de la capacité haute fréquence C_{HF} , qu'avec l'utilisation des circuits électriques équivalents (CEE). Néanmoins, les valeurs de prise en eau calculées avec cette capacité sont visiblement légèrement surestimées [7]. Il est important de noter que le domaine des hautes fréquences est la gamme caractéristique de la réponse du polymère [4]. Afin d'obtenir des résultats exploitables, mais aussi de pouvoir comparer les prises en eau des deux microstructures étudiées, nous choisissons donc de suivre l'évolution de la prise en eau avec les capacités hautes fréquences des revêtements.

Les capacités à hautes fréquences (C_{HF}) sont déterminées à partir des spectres d'impédance en utilisant la partie imaginaire à 10kHz (pour le GAMRY Femtostat FAS-1) ou 100kHz (pour le GAMRY Reference-600) à l'aide de la relation (IV.2) :

$$C_{HF} = \frac{-1}{2\pi \cdot f \cdot \text{Im}(Z)} \quad (\text{IV.2})$$

Avec f la fréquence et $\text{Im}(Z)$ la partie imaginaire de l'impédance à la fréquence f .

L'ensemble de ces mesures obtenues par spectroscopie d'impédance électrochimique nous permet de construire les courbes de sorption représentatives du vieillissement hygrothermique des deux revêtements étudiés, et est l'objet de l'étude présentée dans la suite de ce chapitre.

B. Influence de la mise en œuvre et de la microstructure sur l'évolution de la prise en eau

1. Courbes de sorption

Les résultats des mesures de SIE permettent de tracer l'évolution de la teneur volumique en eau χ_v dans le revêtement DGEBA/DAMP en fonction de la racine carré du temps divisée par l'épaisseur de l'échantillon, pour les 4 températures étudiées (Figure X-a). Ces évolutions sont comparées à celles issues du vieillissement hygrothermique du revêtement DGEBA/TETA (Figure X-b) [3].

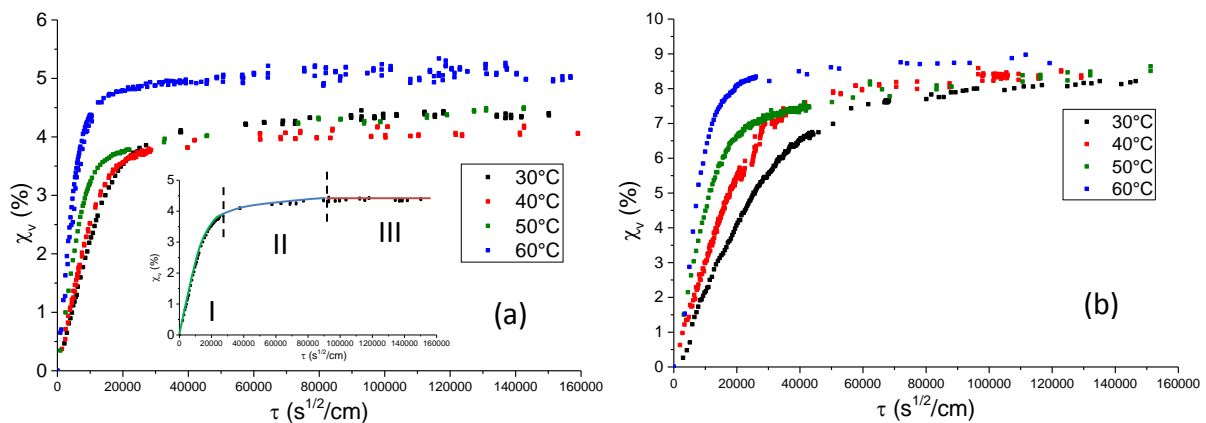


Figure X : Courbes de sorption des réseaux DGEBA/DAMP (a) et DGEBA/TETA (b) immergés dans une solution saline NaCl 3%massique à différentes températures

De façon similaire aux films libres (cf. I.B.1.a du chapitre III), l'allure générale des courbes de sorption montre un comportement au cours du temps similaire pour les deux microstructures étudiées. Ce comportement peut se décomposer en 3 étapes successives (indépendantes de la microstructure et de la température):

- Etape I : Diffusion rapide de l'eau dans le réseau impliquant une forte augmentation de la teneur massique en fonction du temps ;
- Etape II : Diffusion lente de l'eau dans le réseau impliquant une faible prise d'eau au cours du temps ;
- Etape III : Etape de saturation impliquant une variation nulle de teneur en eau.

Comme nous avons pu le montrer dans le chapitre III, ce comportement peut être qualifié de comportement pseudo-fickien, avec évolution du coefficient de diffusion moyen apparent au cours du temps de vieillissement. Les causes physico-chimiques et microstructurales ont été discutées dans le chapitre III, et sont également applicables dans l'étude du vieillissement des réseaux DGEBA/DAMP et DGEBA/TETA sous forme de revêtements. Par conséquent, nous traiterons uniquement dans ce chapitre de l'étude des variations entre films libres et revêtement, et des variations entre les deux microstructures DGEBA/DAMP et DGEBA/TETA sous forme de revêtements.

2. Teneur à l'équilibre

A partir de ces courbes de sorption, nous déterminons les teneurs volumiques en eau à l'équilibre pour les deux systèmes étudiés. Ces valeurs sont regroupées dans le Tableau III :

Tableau III : Teneurs volumiques en eau à l'équilibre pour les systèmes DGEBA/TETA et DGEBA/DAMP à différentes températures

Température	30°C	40°C	50°C	60°C
$X_{V \text{ DGEBA/DAMP}} (\%)$	4,37±0,04	4,07±0,07	4,37±0,09	5,11±0,1
$X_{V \text{ DGEBA/TETA}} (\%)$	8,16±0,04	8,43±0,10	8,46±0,10	8,69±0,08

Afin de pouvoir comparer les teneurs en eau à l'équilibre des revêtements et des films libres de chaque système, nous recalculons les teneurs massiques en eau à l'équilibre des revêtements à partir des teneurs volumiques en eau à l'équilibre issues de la relation de Brasher et Kingsbury.

D'après les travaux de Tcharkhtchi *et al.* [8], la masse volumique d'un système époxy augmente très peu lors du vieillissement hygrothermique (ex : 1162 à 1168 kg.m⁻³ pour un système stœchiométrique DGEBA/ETHA). Par conséquent, nous pouvons faire l'hypothèse que la masse volumique des deux systèmes reste constante au cours du vieillissement (leur variation est considérée comme négligeable). Par ailleurs, nous faisons l'hypothèse que la masse volumique de l'eau varie de façon négligeable en fonction de la température dans le domaine 30-60°C. Ainsi, en prenant la masse volumique de l'eau égale à 995,6kg.m⁻³, et les masses volumiques des systèmes DGEBA/TETA et DGEBA/DAMP respectivement égales à

1137 kg.m⁻³ et 1200 kg.m⁻³, nous pouvons calculer les teneurs massiques en eau à l'équilibre à l'aide de la relation (IV.3) :

$$\chi_m(\%) = \frac{m_t - m_0}{m_0} \cdot 100 = \frac{m_{H_2O}}{m_{polymère}} \cdot 100 = \frac{V_{H_2O} \cdot \rho_{H_2O}}{V_{polymère} \cdot \rho_{polymère}} \cdot 100 = \chi_v(\%) \cdot \frac{\rho_{H_2O}}{\rho_{polymère}} \quad (IV.3)$$

L'ensemble de ces teneurs massiques sont regroupées dans le Tableau IV :

Tableau IV : Teneurs massiques en eau à l'équilibre des revêtements et des films libres DGEBA/DAMP et DGEBA/TETA pour les différentes températures

Température		30°C	40°C	50°C	60°C
DGEBA/DAMP	X _m Revêtement (%)	3,63±0,04	3,38±0,07	3,63±0,09	4,24±0,1
	X _m Film libre (%)	2,80±0,04	2,81±0,03	2,85±0,01	2,91±0,04
DGEBA/TETA	X _m revêtement (%)	7,15±0,04	7,38±0,10	7,41±0,10	7,61±0,08
	X _m Film libre (%)	5,00±0,06	4,95±0,02	5,01±0,01	4,90±0,04

Nous pouvons ainsi tracer l'évolution de ces teneurs massique en fonction de la température (Figure XI) :

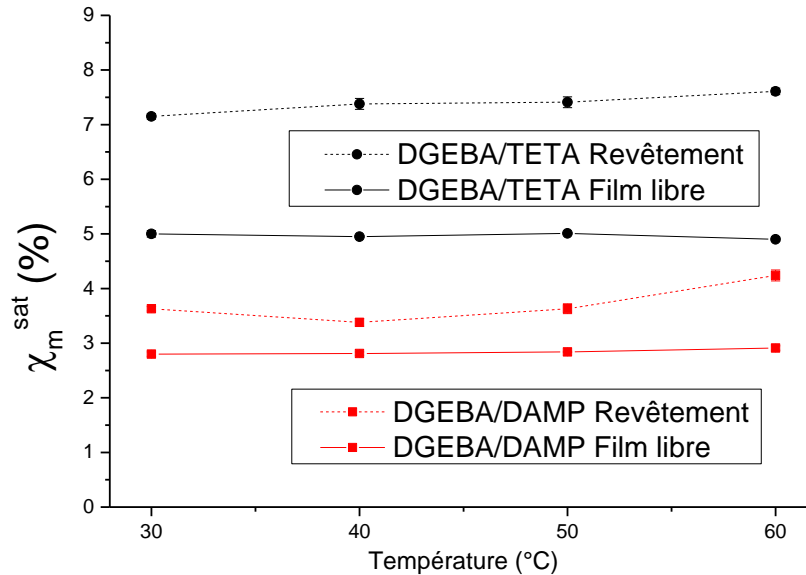


Figure XI : Evolution de la teneur massique en eau à l'équilibre des revêtements et des films libres DGEBA/DAMP et DGEBA/TETA en fonction de la température

Nous pouvons remarquer que les teneurs massiques en eau à l'équilibre des revêtements sont légèrement supérieures à celles des films libres, quelle que soit la microstructure considérée. Néanmoins, ces valeurs sont du même ordre de grandeur que

celles des films libres. Les rapports $\chi_{m, \text{film libre}} / \chi_{m, \text{revêtement}}$ moyens sont respectivement de $0,76 \pm 0,02$ et $0,67 \pm 0,06$ pour les systèmes DGEBA/DAMP et DGEBA/TETA. Cela montre que l'écart entre les teneurs des films libres et des revêtements est similaire pour les deux microstructures.

Malheureusement, la différence entre ces valeurs est à attribuer à un couple [mise en forme ; technique d'analyse] dont il est difficile de distinguer actuellement la contribution de chaque partie : d'un côté, nous avons le couple [film libre ; gravimétrie] et de l'autre le couple [revêtement ; SIE]. Dans la littérature, des différences entre ces deux méthodes de mesure de prise en eau ont déjà été observées [9-17].

- Certains auteurs [4, 9, 10, 17] remettent en cause la validité de la méthode gravimétrique. En effet, la prise en eau mesurée par cette méthode suppose que la structure et la composition chimique du polymère restent constantes lors du vieillissement. Or dans certains cas, le polymère peut enregistrer des phénomènes de lixiviation de composé organique présent dans sa structure due à des dégradations chimiques par l'eau. Par conséquent, la masse du polymère n'est plus constante, et la méthode gravimétrique enregistre une prise en eau erronée.
- D'autres auteurs [4, 12-17] contestent la validité de la relation de Brasher et Kingsbury. En effet, cette relation aurait tendance à surestimer les teneurs en eau à cause du non-respect de certaines hypothèses telles que la distribution homogène de l'eau dans le polymère, l'absence d'interaction eau-polymère, etc...

L'idéal serait de réaliser un suivi de prise en eau sur un film libre par SIE, en respectant les mêmes conditions de vieillissement que celles utilisées par la méthode gravimétrique et de comparer les résultats avec ceux issus de la méthode gravimétrique. Cela permettrait dans un premier temps de comparer l'effet de la technique de mesure, et ainsi de proposer un facteur correcteur. Dans un second temps, il serait alors possible de comparer uniquement l'effet de la mise en forme. Ceci n'a cependant pas pu être réalisé dans le cadre de ce travail.

Malgré ces différences et ces interrogations concernant les résultats issus de ces techniques de mesure, nous utiliserons dans la suite de ce travail les teneurs volumiques en eau pour comparer les phénomènes de diffusion de l'eau dans les revêtements DGEBA/DAMP et DGEBA/TETA, et étudier l'influence de la contrainte visco-élastique sur ces phénomènes.

3. Evolution dimensionnelle

Pour pouvoir étudier le comportement dimensionnel du revêtement DGEBA/DAMP, nous effectuons un suivi d'évolution de l'épaisseur au cours du temps grâce à la microscopie électrochimique à balayage (SECM) de modèle M470 de la marque Biologic®, dans le mode « negative feedback ». Dans ce mode de fonctionnement, une microélectrode génère une espèce redox à partir d'un médiateur initialement présent dans la solution (Figure XII). Dans le cas d'un substrat isolant, la diffusion des espèces vers la sonde est de plus en plus bloquée lorsque cette dernière s'approche du substrat (formation d'un film mince). Cela entraîne par conséquent une diminution de courant de la sonde lorsque celle-ci se rapproche du substrat isolant.

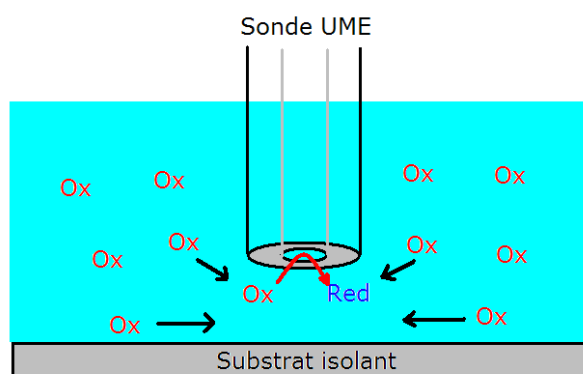


Figure XII : Principe de fonctionnement du mode « negative feedback » de la SECM [18]

Ce mode de fonctionnement peut donc être appliqué pour analyser la topographie d'un substrat si celui-ci est isolant [19]. Le principe repose sur la relation entre le courant de la sonde et la distance au substrat (équation (IV.4)) [20] :

$$I_{ins} = \frac{\frac{2,08}{RG^{0,358}} \left(L - \frac{0,145}{RG} \right) + 1,585}{\frac{2,08}{RG^{0,358}} (L + 0,0023 \cdot RG) + 1,57 + \frac{\ln RG}{L} + \frac{2}{\pi RG} \ln \left(1 + \frac{\pi RG}{2L} \right)} \quad (IV.4)$$

Avec I_{ins} le courant de la sonde normalisé avec celui mesuré à une très grande distance sonde-substrat, RG un facteur géométrique dépendant de la sonde, et L la distance substrat-sonde, c'est-à-dire la distance revêtement-sonde.

Les courbes d'approche étant toujours réalisées à partir du même point de départ, l'évolution de la distance revêtement-sonde sera donc directement reliée à la prise relative d'épaisseur du revêtement, notée ε_{33} (cf. Figure VI).

Dans notre cas, nous utilisons une solution $Fe(CN)_6^{4-} / Fe(CN)_6^{3-}$ 5mmol/L + KCl 0,5mol/L et une sonde de 25 μ m de rayon. Le couple $Fe(CN)_6^{4-} / Fe(CN)_6^{3-}$ joue le rôle de médiateur. Les courbes d'approche sans contact de la surface nous permettent d'obtenir les profils courant=f(distance sonde-revêtement) au cours du temps. Ces courbes sont réalisées avec une vitesse de 1 μ m/s, dans un bain thermostaté de 30°C, afin de comparer les résultats d'évolution dimensionnelle avec ceux des films libres. L'évolution dimensionnelle du revêtement DGEBA/DAMP est présentée Figure XIII :

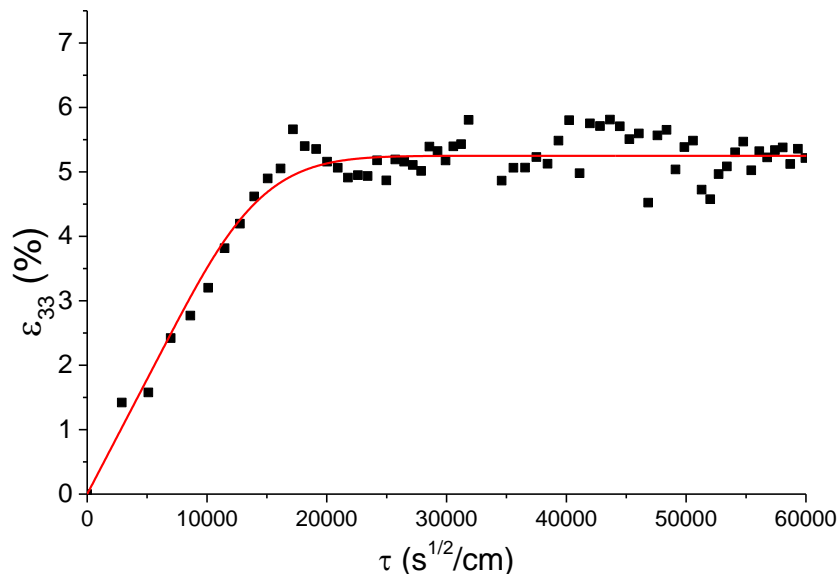


Figure XIII : Evolution de l'épaisseur du revêtement durant le vieillissement hygrothermique

Bien que la technique implique des incertitudes de mesure (environ $\pm 0,5\%$), nous pouvons considérer une courbe décrivant ce gonflement (courbe rouge). La prise de volume relative du revêtement peut être écrite telle que :

$$\left. \frac{\Delta V}{V_0} \right|_{\text{Revêtement}} = \varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33} \quad (\text{IV.5})$$

Or, d'après les conditions limites du matériau (cf. Figure VI), nous avons : $\varepsilon_{11} = \varepsilon_{22} = 0$, donc l'équation (IV.5) devient :

$$\left. \frac{\Delta V}{V_0} \right|_{\text{Revêtement}} = \varepsilon_{33} \quad (\text{IV.6})$$

Ainsi, nous pouvons tracer les évolutions respectives de la prise de volume relative du revêtement et du film libre DGEBA/DAMP (Figure XIV) :

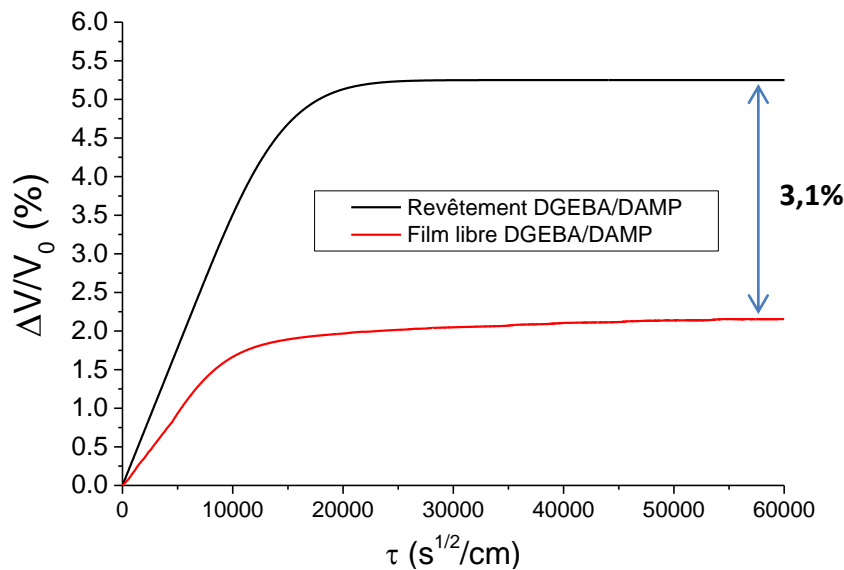


Figure XIV : Evolutions respectives de la prise de volume relative du revêtement et du film libre DGEBA/DAMP au cours de l'immersion

La Figure XIV nous montre un écart significatif de la prise de volume relative entre le revêtement et le film libre (environ 3,1%). Nous pouvons penser que le revêtement est le siège de contraintes résiduelles au sein du matériau, comme cela a été déjà vu dans la littérature [2]. Ces dernières sont le résultat de l'adhésion par ancrage mécanique du

revêtement sur le substrat acier et se développent lors de la réticulation. Ces contraintes planes développées dans le plan du revêtement peuvent être relaxées en partie lors de la prise en eau. Nous pouvons alors facilement imaginer que la différence de gonflement est due à la déformation créée par la relaxation de ces contraintes. Cette différence de gonflement peut donc être définie telle que :

$$\left. \frac{\Delta V}{V_0} \right|_{res} = \left. \frac{\Delta V}{V_0} \right|_{Revêtement} - \left. \frac{\Delta V}{V_0} \right|_{Film libre} \quad (IV.7)$$

Les contraintes résiduelles peuvent être considérées isotropes dans le plan, par conséquent, le tenseur des contraintes résiduelles est :

$$\underline{\underline{\sigma}}_{res} = \begin{bmatrix} \sigma & 0 & 0 \\ 0 & \sigma & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (IV.8)$$

Si nous nous plaçons dans le cas de l'élasticité linéaire, nous pouvons écrire le tenseur des déformations résiduelles tel que :

$$\underline{\underline{\varepsilon}}_{res} = \begin{bmatrix} \varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon & 0 \\ 0 & 0 & \left(\frac{2\nu}{\nu-1} \right) \varepsilon \end{bmatrix} \quad (IV.9)$$

Avec ν le coefficient de Poisson, et pris comme égal à 0,4 dans le cas des résines époxy.

La déformation résiduelle ε peut être reliée à la prise de volume relative grâce à la relation entre la prise de volume relative et la déformation hydrostatique ε_m :

$$\left. \frac{\Delta V}{V_0} \right|_{res} = trace(\underline{\underline{\varepsilon}}) = \left(2 + \frac{2\nu}{\nu-1} \right) \cdot \varepsilon \quad (IV.10)$$

Par conséquent :

$$\varepsilon = \frac{\left(\frac{\Delta V}{V_0}\right)_{res}}{\left(2 + \frac{2\nu}{\nu-1}\right)} = 1,5 \cdot \left(\frac{\Delta V}{V_0}\right)_{res} \quad (IV.11)$$

L'équation (IV.11) permet de calculer la déformation résiduelle ε , qui est égale à 4,7%.

D'après la courbe de traction du système DGEBA/DAMP (Figure X du chapitre II), la contrainte équivalente à cette déformation serait de 35MPa environ. Ce résultat est en accord avec les résultats d'Aufray [2] sur des revêtements DGEGBA/DETA de 100 μ m d'épaisseur. Il est intéressant de se questionner sur l'endommagement que pourrait avoir le revêtement avec des contraintes résiduelles de cet ordre de grandeur. Si l'on regarde la déformation permanente correspondante (Figure XII-b du chapitre II), nous pouvons l'estimer, par extrapolation, à une valeur proche de 0,18%, ce qui représente moins de 4% de la déformation résiduelle de notre revêtement. Par conséquent, nous pouvons considérer que l'endommagement est minime pour le revêtement. Ce point est en accord avec le fait aucune différence n'a pu être mise en évidence entre la structure du film libre et le revêtement.

4. Cinétique de diffusion

Après avoir étudié le comportement de nos deux revêtements à l'état saturé, et l'évolution dimensionnelle du revêtement DGEBA/DAMP, nous nous intéressons maintenant à la cinétique de diffusion de nos deux revêtements. Les deux systèmes présentant des comportements pseudo-fickiens, nous pouvons alors modéliser leurs comportements grâce aux lois de Fick, avec évolution temporelle du coefficient de diffusion moyen apparent, comme cela a été effectué dans le chapitre III pour les films libres. Nous reprenons exactement le même formalisme et le même algorithme de calcul que celui détaillé dans la partie I.B.3 du chapitre III. Pour tenir compte des conditions limites imposées par le

revêtement (surface du revêtement en contact avec le métal non soumis à l'environnement), l'équation (III.19) devient :

$$\chi_v(D(\tau)) = \chi_\infty \left(1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left[\frac{-(2n+1)^2 \cdot \pi^2 \cdot D(\tau) \cdot \tau^2}{4} \right] \right) \quad (\text{IV.12})$$

Avec χ_v la fraction volumique et χ_∞ la fraction volumique à saturation.

Nous pouvons tracer l'évolution des coefficients de diffusion moyen apparent en fonction de τ pour les revêtements DGEBA/TETA et DGEBA/DAMP (Figure XV) :

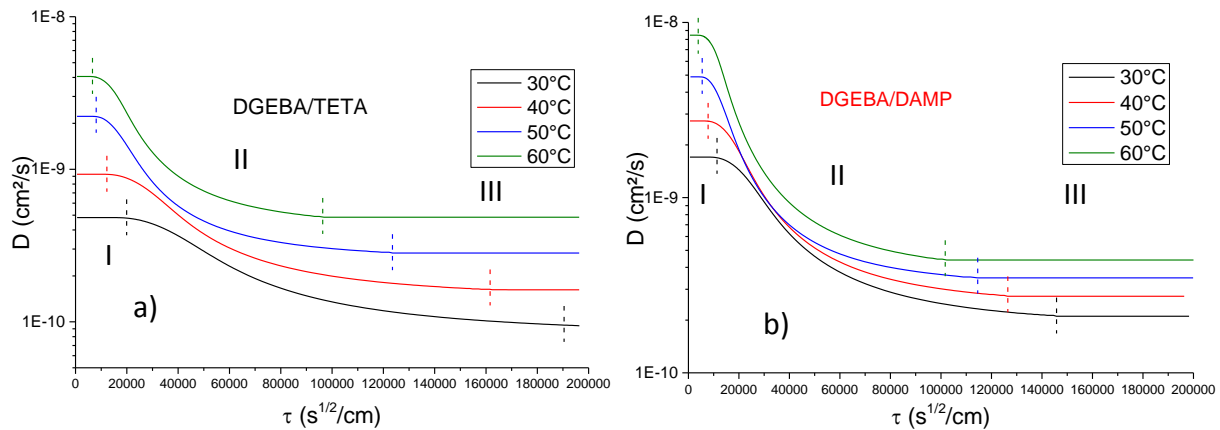


Figure XV : Evolution du coefficient de diffusion moyen apparent en fonction de τ pour les revêtements DGEBA/TETA (a) et DGEBA/DAMP (b)

La Figure XV met en évidence un comportement diffusif des revêtements similaire à celui des films libres, quel que soit la microstructure considérée. Ce comportement est constitué de trois régimes :

- Un premier régime (Régime I) stationnaire avec une valeur maximale de coefficient de diffusion,
- Un second régime (Régime II) transitoire, enregistrant une forte décroissance du coefficient de diffusion au cours de τ ,
- Un troisième régime (Régime III) stationnaire, enregistrant une stabilisation du coefficient de diffusion à une valeur minimale.

Nous pouvons ainsi définir deux coefficients respectivement notés D_1 et D_2 pour le premier régime stationnaire et pour le deuxième régime stationnaire, de façon analogue à ceux des films libres. Rappelons que le coefficient D_1 doit être considéré comme un

indicateur de la diffusion en début d'immersion, et le coefficient D_2 comme révélateur de la diffusion en fin de sorption. Ces coefficients sont regroupés dans le Tableau V :

Tableau V : Coefficients de diffusion D_1 et D_2 des revêtements DGEBA/TETA et DGEBA/DAMP pour les quatre températures d'étude

Température	D_1 (cm ² .s ⁻¹)		D_2 (cm ² .s ⁻¹)	
	DGEBA/TETA	DGEBA/DAMP	DGEBA/TETA	DGEBA/DAMP
30°C	$4,8 \times 10^{-10}$	$17,0 \times 10^{-10}$	$0,93 \times 10^{-10}$	$2,1 \times 10^{-10}$
40°C	$9,2 \times 10^{-10}$	$27,4 \times 10^{-10}$	$1,6 \times 10^{-10}$	$2,7 \times 10^{-10}$
50°C	$22,2 \times 10^{-10}$	$48,9 \times 10^{-10}$	$2,8 \times 10^{-10}$	$3,4 \times 10^{-10}$
60°C	$40,5 \times 10^{-10}$	$84,6 \times 10^{-10}$	$4,9 \times 10^{-10}$	$4,4 \times 10^{-10}$

Etant donné le caractère thermoactivé du processus de diffusion, les coefficients de diffusion D_1 et D_2 des revêtements DGEBA/DAMP et DGEBA/TETA répondent à la loi d'Arrhenius (Relation III.20 du chapitre III). Ces coefficients sont plus élevés que ceux des films libres, mais restent néanmoins en accord avec les valeurs indiquées dans la littérature concernant les résines époxy [21-23].

Nous pouvons ainsi tracer l'évolution de ces coefficients en fonction de l'inverse de la température pour mettre en évidence cette loi. Les Figure XVI et Figure XVII représentent ces évolutions de D_1 et D_2 respectivement pour les films libres et les revêtements DGEBA/TETA et DGEBA/DAMP.

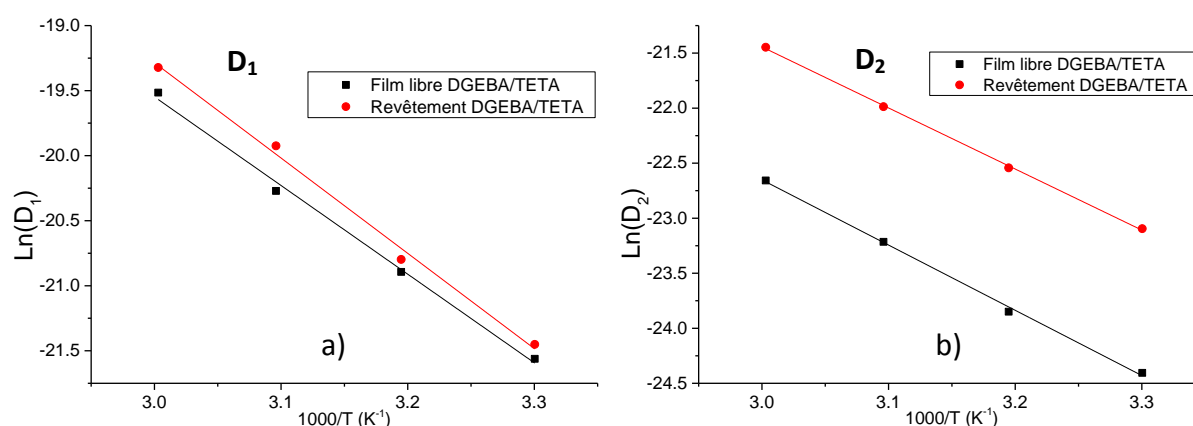


Figure XVI : Evolution des coefficients de diffusion D_1 (a) et D_2 (b) en fonction de l'inverse de la température pour les films libres et les revêtements DGEBA/TETA

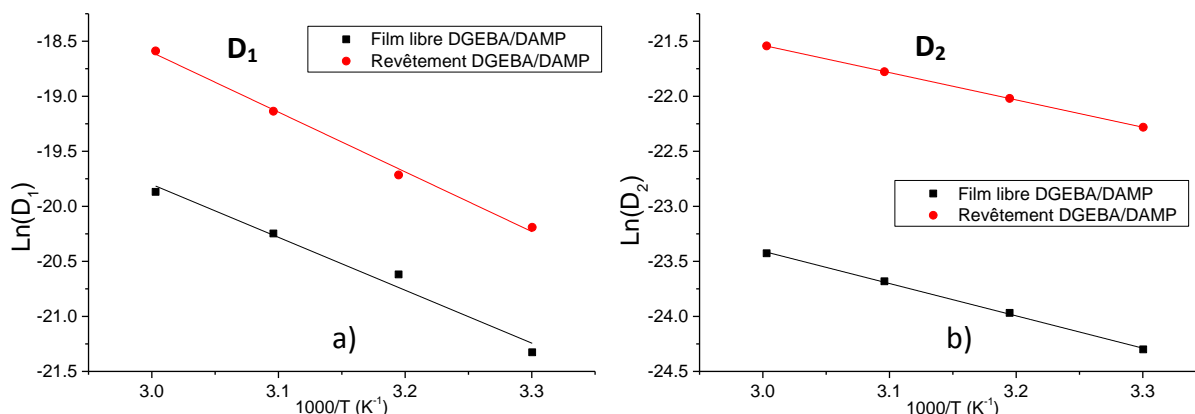


Figure XVII : Evolution des coefficients de diffusion D_1 (a) et D_2 (b) en fonction de l'inverse de la température pour les films libres et les revêtements DGEBA/DAMP

A partir de ces évolutions, nous pouvons quantifier l'enthalpie du processus de diffusion ΔH_i et l'index de perméabilité $D_{0,i}$ pour D_1 et D_2 de la même manière que pour les films libres. Les valeurs sont regroupées dans le Tableau VI et comparées à celles des films libres DGEBA/DAMP et DGEBA/TETA.

Tableau VI : Paramètres d'Arrhenius appliqués aux coefficients D_1 et D_2 pour les systèmes DGEBA/TETA et DGEBA/DAMP

Paramètres d'Arrhenius				
	D_1		D_2	
	ΔH (kJ/mol)	D_0 (cm ² /s)	ΔH (kJ/mol)	D_0 (cm ² /s)
DGEBA/DAMP (Revêtement)	45,1	$9,8 \times 10^{-2}$	20,6	$7,6 \times 10^{-7}$
DGEBA/DAMP (Film libre)	40,0	$4,6 \times 10^{-3}$	24,4	$4,6 \times 10^{-7}$
DGEBA/TETA (Revêtement)	60,9	14,7	46,1	$8,2 \times 10^{-6}$
DGEBA/TETA (Film libre)	56,7	2,4	49,3	$7,7 \times 10^{-3}$

Afin d'avoir une représentation plus visuelle de ces paramètres, nous représentons ces derniers sous forme d'histogrammes (Figure XVIII et Figure XIX) :

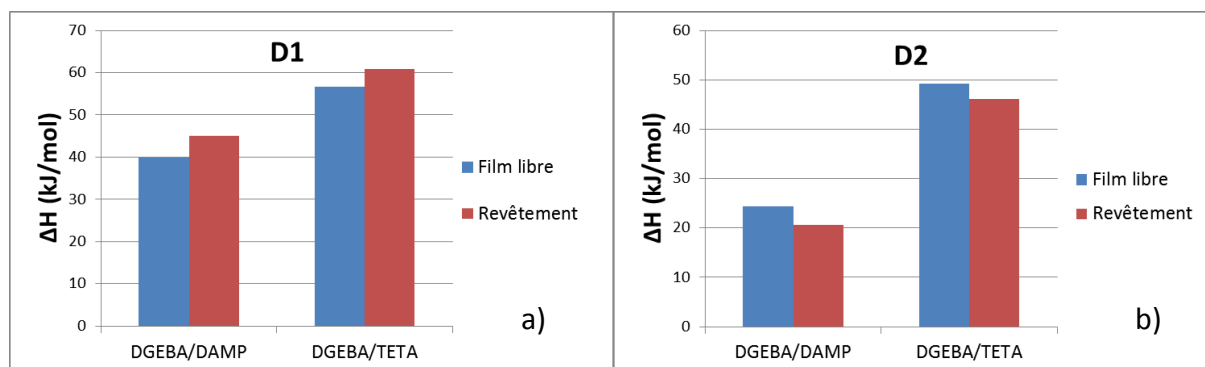


Figure XVIII : Comparaison des enthalpies de diffusion des films libres et des revêtements DGEBA/DAMP et DGEBA/TETA : pour D_1 (a), et pour D_2 (b)

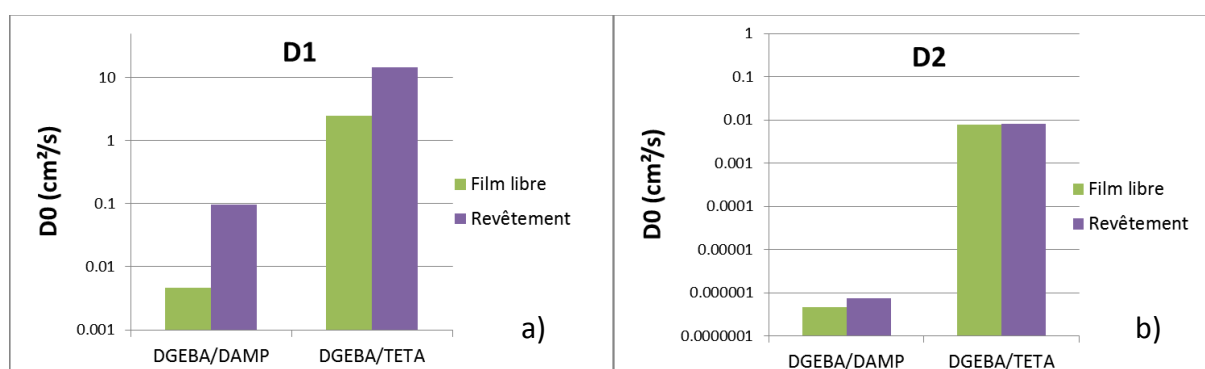


Figure XIX : Comparaison des index de perméabilité des films libres et des revêtements DGEBA/DAMP et DGEBA/TETA : pour D_1 (a), et pour D_2 (b)

Les évolutions des paramètres d'Arrhenius entre D_1 et D_2 pour les deux revêtements sont similaires à celles obtenues pour les films libres. De plus, les différences observées entre les deux microstructures restent globalement les mêmes que celles observées pour les films libres. Les interprétations sont par conséquent les mêmes que celles discutées dans la partie I.B.3 du chapitre III.

L'impact de la mise en forme (film libre/revêtement) peut être ensuite étudié. Nous constatons des évolutions de paramètres d'Arrhenius des coefficients de diffusion D_1 et D_2 entre les films libres et les revêtements, quelle que soit la microstructure considérée. Concernant l'enthalpie de diffusion, nous notons un écart entre les valeurs des films libres et des revêtements qui est considéré comme négligeable car il représente quelques kJ/mol devant des valeurs de plusieurs dizaines de kJ/mol. De plus, il faut prendre en compte les incertitudes de mesures concernant ces paramètres.

Concernant les index de perméabilité D_0 , nous observons au contraire une augmentation non négligeable des valeurs pour D_1 dans le cas des revêtements, aussi bien pour les systèmes DGEBA/DAMP et DGEBA/TETA. Nous pouvons expliquer cela par l'état mécanique interne du revêtement avant et au début du vieillissement. En effet, contrairement aux films libres, des contraintes mécaniques internes apparaissent au sein du matériau, dues à l'adhésion par ancrage mécanique du revêtement sur le substrat acier. Le système est par conséquent dans un état thermodynamique plus instable avec une augmentation de l'entropie. Comme nous l'avons vu dans le chapitre III, l'index de perméabilité est dépendant de cette entropie. Par conséquent, l'augmentation d'entropie due à cet état initial va augmenter l'index de perméabilité du revêtement, expliquant la différence observée entre les films libres et les revêtements.

A la fin de la diffusion, nous remarquons des valeurs très similaires de D_0 entre les revêtements et les films libres. Nous expliquons cela par le fait que le revêtement a pu relaxer ses contraintes internes dues à la mise en forme (cf. II.B.3 de ce chapitre) comme le démontre notre analyse du gonflement. Cette relaxation des contraintes conduit le revêtement dans un état relaxé entropiquement proche de celui d'un film libre relaxé, ce qui implique des index de perméabilité similaires à ceux des films libres en fin de diffusion.

En conclusion de cette partie, nous pouvons dire que les phénomènes de diffusion (diffusion pseudo-fickienne) sont identiques pour les films libres et les revêtements, quelle que soit la microstructure considérée. Les différences se situent aux niveaux des paramètres régissant ces phénomènes. En effet, nous avons pu observer des teneurs en eau à l'équilibre et des coefficients de diffusion plus élevés dans le cas des revêtements. Ces évolutions peuvent être finalement interprétées avec les paramètres thermodynamiques propres aux processus de diffusion. Ces paramètres mettent en évidence une influence de la mise en forme du système (film libre/revêtement), aussi bien pour le système DGEBA/DAMP que pour le système DGEBA/TETA. Nous avons également observé une évolution dimensionnelle du revêtement DGEBA/DAMP durant le vieillissement hygrothermique.

III. Influence d'une contrainte visco-élastique sur le comportement hygrothermique de revêtements époxy modèles

A. Protocole de mise sous contrainte et de vieillissement

Un des apports de ce travail de thèse est d'étudier le vieillissement hygrothermique de revêtement époxy modèle DGEBA/DAMP sous contrainte visco-élastique, pour lequel le système n'est pas endommagé. Les essais de charge-décharge-recouvrance effectués dans les chapitres précédents (cf. II.E.2 du chapitre II et II.B.1 du chapitre III) nous permettent de situer la contrainte considérée dans le domaine visco-élastique. Nous choisissons de considérer les domaines EL-VE-VP à l'état saturé en eau. En effet, nous avons remarqué que les domaines élastiques et visco-élastique dans cet état étaient moins étendus qu'à l'état initial sec, du fait de la plastification par l'eau. Afin d'éviter une transition du domaine visco-élastique au domaine visco-plastique durant le vieillissement hygrothermique, nous choisissons une contrainte inférieure à la limite VE/VP à l'état saturé en eau ($\sigma_{VE/VP} = 4,5 MPa$). Par conséquent, nous retenons la valeur de 4MPa pour étudier l'influence de la contrainte visco-élastique sur le vieillissement hygrothermique de notre système DGEBA/DAMP.

La mise sous contrainte du système revêtement/substrat est effectuée en imposant une flèche définie à une plaque d'acier revêtue, correspondant à la contrainte souhaitée. La démarche suivie pour déterminer la relation entre la contrainte imposée au revêtement et la flèche imposée à la plaque est détaillée dans l'annexe IV.

Les caractéristiques générales de la plaque d'acier et du revêtement modèle DGEBA/DAMP sont présentées Tableau VII :

Tableau VII : Caractéristiques générales des plaques d'acier nues et du revêtement DGEBA/DAMP

	E (MPa)	L (mm)	W (mm)	H (mm)	a_i (mm)
Q-panel (E24)	198000	200,5	100	0,825±0,05	
DGEBA/DAMP	2145	200,5	100	0,12±0,02	0,35±0,02

E : Module d'Young, L : Longueur, W : Largeur, H : Epaisseur, a_i : Fleche initiale en l'absence de chargement.

Ces caractéristiques et le formalisme développé dans l'annexe IV permettent de représenter la contrainte dans le revêtement σ_{peint} en fonction de la flèche à demi-longueur $f_{L/2}$ (Figure XX) :

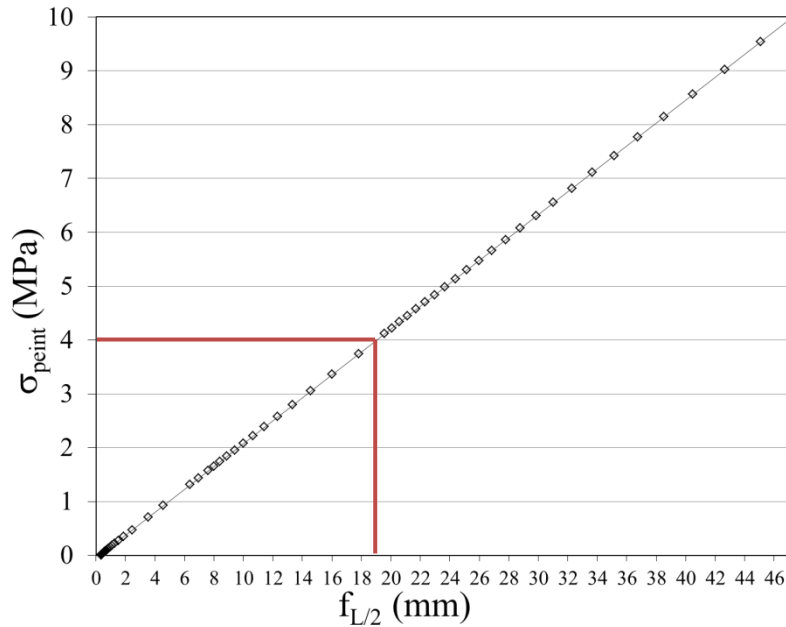


Figure XX : Evolution de la contrainte dans le revêtement DGEBA/DAMP en fonction de la flèche appliquée à la plaque revêtue

La Figure XX nous permet de définir la flèche à appliquer au système pour une contrainte de 4MPa : cette flèche est de 19mm. La mise en flexion est alors obtenue en maintenant les plaques dans des moules (Figure XXI) avec des courbures correspondant à la flèche considérée. Les moules dont la partie inférieure est concave (Figure XXI-a) permettent de mettre le revêtement en compression, tandis que ceux dont la partie inférieure est convexe (Figure XXI-b) permettent la mise en tension du revêtement. Ces montages maintiennent la contrainte considérée pendant toute la durée du vieillissement.

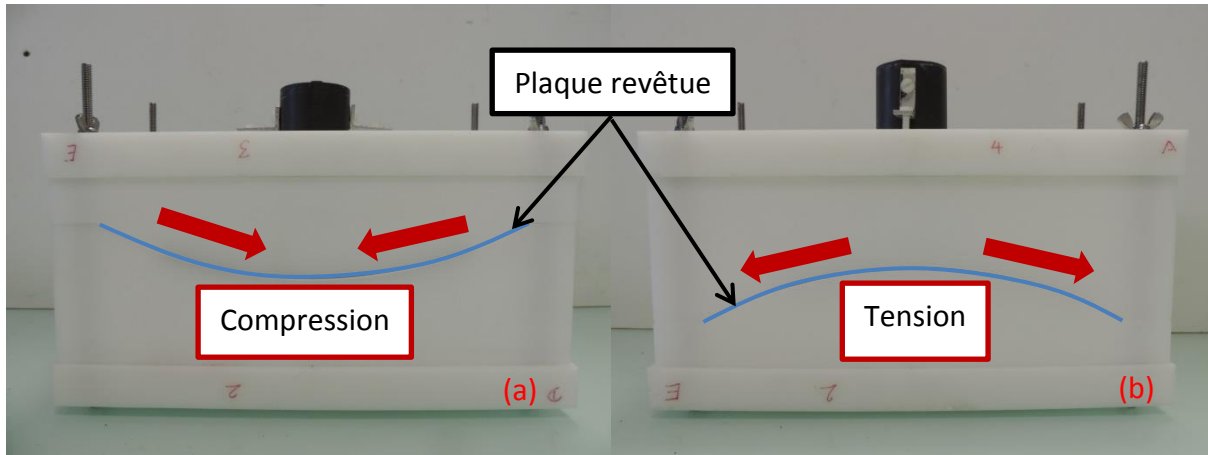


Figure XXI : Montages permettant l'application de la contrainte visco-élastique : en compression (a), en tension (b)

B. Effet de la contrainte visco-élastique sur la permittivité relative du polymère avant immersion

1. Détermination de la permittivité relative avant immersion

Les propriétés diélectriques initiales des polymères avant immersion sont des paramètres intéressants à étudier pour comprendre les interactions entre le polymère et les contraintes visco-élastiques appliquées. La permittivité d'un système est la facilité de réorganisation des dipôles de ce système sous l'action d'un champ électrique. Nous nous intéressons à la permittivité relative initiale ε_r^0 du système DGEBA/DAMP avant immersion. Cette permittivité relative ε_r dans un revêtement est liée à la capacité de ce dernier par la relation (IV.13) :

$$C_f = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{S}{d} \quad (\text{IV.13})$$

avec C_f la capacité du revêtement
 ε_0 la permittivité du vide ($8,85 \times 10^{-14} \text{ F.cm}^{-1}$)
 d l'épaisseur du revêtement (cm)
 S la surface exposée par le revêtement (cm^2)

La permittivité relative initiale ε_r^0 est déduite de la valeur de la capacité du revêtement à l'état initial sec C_f^0 . Les valeurs de la permittivité relative initiale des revêtements DGEBA/DAMP et DGEBA/TETA sont présentées respectivement Tableau VIII et Tableau IX :

Tableau VIII : Permittivité relative du revêtement DGEBA/DAMP pour différentes températures et contraintes visco-élastique.

Permittivité relative initiale du revêtement DGEBA/DAMP			
	-4MPa	0MPa	4MPa
30°C	5,13	6,01	5,33
40°C	4,80	5,30	4,51
50°C	5,34	5,73	5,22
60°C	5,57	5,92	5,19

Tableau IX : Permittivité relative du revêtement DGEBA/TETA pour différentes températures et contraintes visco-élastique.

Permittivité relative initiale du revêtement DGEBA/TETA					
	-9MPa	-7MPa	0MPa	7MPa	9MPa
30°C	2,91	3,50	5,31	3,43	2,69
40°C	3,26	3,89	5,18	3,84	3,20
50°C	3,69	3,96	5,11	3,98	3,47
60°C	3,95	4,24	4,93	4,17	3,66

Nous remarquons que les valeurs de permittivité relative des deux systèmes sont sensiblement identiques, aux alentours de 5, ce qui veut dire que ce paramètre est indépendant de la microstructure pour les deux systèmes. Ces valeurs sont en accord avec celles présentées dans la littérature concernant les résines époxy ($2 \leq \varepsilon_0^r \leq 10$) [24-27]. Afin de nous focaliser sur l'effet de la contrainte visco-élastique, nous traçons l'évolution du rapport $\varepsilon_0^r / \varepsilon_{0,\sigma=0}^r$ en fonction de la contrainte visco-élastique (Figure XXII), en considérant les deux microstructures.

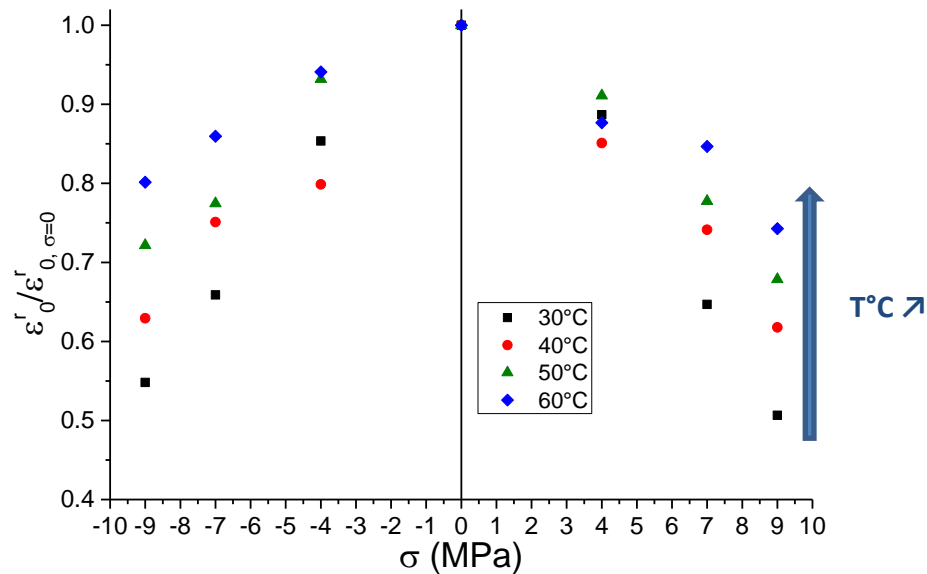


Figure XXII : Evolution de la permittivité relative rationalisée en fonction de la contrainte visco-élastique

Ces résultats permettent d'avancer plusieurs conclusions :

- Le rapport diminue de façon significative avec l'augmentation de la contrainte visco-élastique. Les travaux de Mdarhri *et al.* [28] sur des polymères chargés conduisent aux mêmes résultats. Nous pouvons expliquer ces observations avec l'orientation des dipôles des chaînes macromoléculaires lors d'une sollicitation mécanique. En effet, lorsque l'on applique une contrainte de cette manière, les dipôles sont contraints de s'orienter dans une direction contenue dans le plan du revêtement, ce qui réduit leurs degrés de réorientation lors de l'application d'un champ électrique perpendiculaire au plan du revêtement. Cette diminution de liberté de mouvement entraîne une diminution de la permittivité relative.
- Le deuxième point à noter est l'évolution symétrique de la permittivité en compression et en tension. Pour expliquer cela, il faut tout d'abord rappeler que la permittivité relative est mesurée perpendiculairement au plan de sollicitation. En tension, la réorientation des chaînes s'effectue dans une direction proche de l'axe de sollicitation, alors qu'en compression, cette réorientation s'effectue plutôt dans une direction perpendiculaire à l'axe de sollicitation. Néanmoins, quel que soit le mode de sollicitation, la réorientation s'effectue dans le plan du revêtement, ce qui conduit au même résultat concernant l'évolution de la permittivité relative.

- Le dernier point concerne l'influence de la température sur la permittivité à l'état contraint. Nous pouvons remarquer que cette dernière augmente avec la température. Il semblerait donc que la température apporte assez d'énergie pour permettre aux dipôles des chaînes macromoléculaires de se réorienter, malgré la présence de la contrainte visco-élastique. Nous sommes donc en présence d'un effet antagoniste de la contrainte et de la température.

Afin de comprendre au mieux les contributions de la contrainte et de la température sur l'évolution de la permittivité relative à l'état contraint, nous utilisons une approche thermodynamique.

2. Approche thermodynamique

En considérant l'évolution de la permittivité relative comme un processus thermiquement activé, nous pouvons exprimer celle-ci en fonction de la température et de la contrainte telle que :

$$\varepsilon_0^r = \Gamma \exp\left[\frac{\Delta S}{R}\right] \exp\left[-\frac{\Delta H}{RT}\right] \quad (\text{IV.14})$$

Avec Γ un paramètre associé à la nature des revêtements étudiés indépendante de la contrainte et de la température.

L'évolution de la permittivité étant identique en tension et en traction, et les systèmes DGEBA/DAMP et DGEBA/TETA étant considérés isotropes, elle peut être exprimée en fonction de la valeur absolue de la contrainte $|\sigma|$.

Nous pouvons écrire l'entropie ΔS en fonction de la contrainte avec un développement de Taylor à l'ordre 2. En effet, comme nous le verrons plus tard (Figure XXIII), l'évolution de ΔS présente une courbure en fonction de la contrainte, ce qui nécessite l'utilisation d'un ordre 2 :

$$\Delta S(|\sigma|) \approx \Delta S_0 + \left. \frac{\partial(\Delta S)}{\partial|\sigma|} \right|_{\sigma=0} \cdot |\sigma| + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2(\Delta S)}{\partial|\sigma|^2} \right|_{\sigma=0} \cdot |\sigma|^2 \quad (\text{IV.15})$$

Nous posons les paramètres suivant :

$$\alpha = \left. \frac{\partial(\Delta S)}{\partial|\sigma|} \right|_{\sigma=0} \quad \text{et} \quad \beta = \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2(\Delta S)}{\partial|\sigma|^2} \right|_{\sigma=0} \quad (\text{IV.16})$$

L'équation (IV.15) devient:

$$\Delta S(|\sigma|) \approx \Delta S_0 + \alpha \cdot |\sigma| + \beta \cdot |\sigma|^2 \quad (\text{IV.17})$$

De façon analogue, l'enthalpie ΔH est décrite par un développement de Taylor à l'ordre 1 :

$$\Delta H(|\sigma|) \approx \Delta H_0 + \left. \frac{\partial(\Delta H)}{\partial|\sigma|} \right|_{\sigma=0} \cdot |\sigma| \quad (\text{IV.18})$$

Nous définissons le paramètre suivant :

$$\gamma = \left. \frac{\partial(\Delta H)}{\partial|\sigma|} \right|_{\sigma=0} \quad (\text{IV.19})$$

L'équation (IV.18) devient:

$$\Delta H(|\sigma|) \approx \Delta H_0 + \gamma \cdot |\sigma| \quad (\text{IV.20})$$

A partir de ces expressions, nous pouvons exprimer la permittivité relative en fonction de la contrainte, telle que :

$$\varepsilon_0^r = \Gamma \exp \left[\frac{\Delta S_0 + \alpha \cdot |\sigma| + \beta \cdot |\sigma|^2}{R} \right] \exp \left[-\frac{(\Delta H_0 + \gamma \cdot |\sigma|)}{RT} \right] \quad (\text{IV.21})$$

$$\varepsilon_0^r = \Gamma \exp \left[\frac{\Delta S_0}{R} \right] \exp \left[-\frac{\Delta H_0}{RT} \right] \exp \left[\frac{\beta \cdot |\sigma|^2}{R} \right] \exp \left[\left(\frac{\alpha}{R} - \frac{\gamma}{RT} \right) |\sigma| \right] \quad (\text{IV.22})$$

En absence de contrainte, l'équation (IV.22) se réduit à :

$$\varepsilon_{0,\sigma=0}^r = \Gamma \exp\left[\frac{\Delta S_0}{R}\right] \exp\left[-\frac{\Delta H_0}{RT}\right] \quad (\text{IV.23})$$

Par conséquent :

$$\varepsilon_0^r = \varepsilon_{0,\sigma=0}^r \exp\left[\frac{\beta \cdot |\sigma|^2}{R}\right] \exp\left[\left(\frac{\alpha}{R} - \frac{\gamma}{RT}\right) |\sigma|\right] \quad (\text{IV.24})$$

Afin de pouvoir déterminer les paramètres α, β, γ , nous établissons une relation entre $\text{Ln}(\varepsilon_0^r / \varepsilon_{0,\sigma=0}^r)$ et la contrainte $|\sigma|$ telle que :

$$\text{Ln}\left(\frac{\varepsilon_0^r}{\varepsilon_{0,\sigma=0}^r}\right) = \frac{\beta}{R} \cdot |\sigma|^2 + \left(\frac{\alpha}{R} - \frac{\gamma}{RT}\right) \cdot |\sigma| = A \cdot |\sigma|^2 + B(T) \cdot |\sigma| \quad (\text{IV.25})$$

Avec :

$$A = \frac{\beta}{R} \quad , \quad B(T) = b + \frac{a}{T} \quad , \quad b = \frac{\alpha}{R} \quad \text{et} \quad a = -\frac{\gamma}{R} \quad (\text{IV.26})$$

Nous représentons l'évolution $\text{Ln}(\varepsilon_0^r / \varepsilon_{0,\sigma=0}^r)$ en fonction de $|\sigma|$ sur la Figure XXIII :

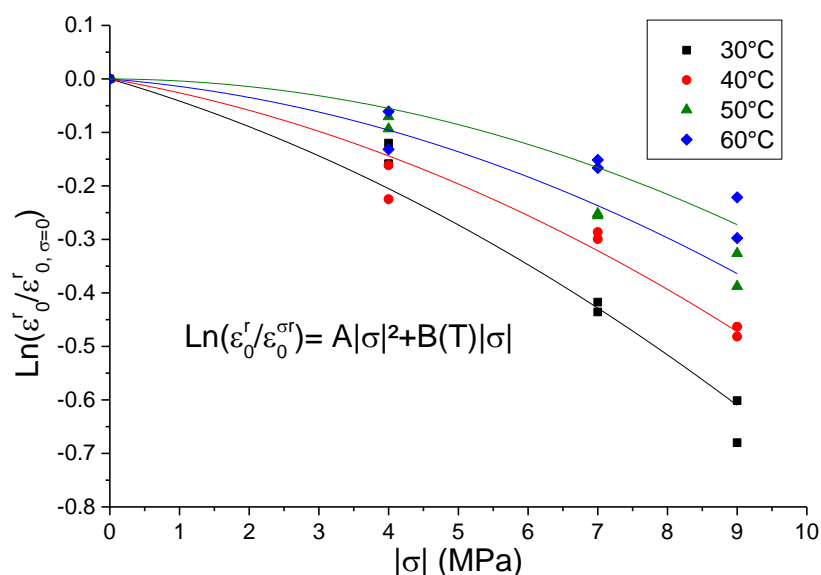


Figure XXIII : Evolution du logarithme du rapport des permittivités relatives en fonction de la valeur absolue de la contrainte

L'ajustement de la relation (IV.25) pour les quatre températures étudiées permet de quantifier les paramètres A et $B(T)$. Le paramètre A est indépendant de la température et vaut $-0,0033 \text{ MPa}^{-2}$. Les valeurs de $B(T)$ pour les quatre températures sont regroupées dans le Tableau X :

Tableau X : Valeurs de $B(T)$ pour les différentes températures considérées

Température	30°C	40°C	50°C	60°C
$B(T) \text{ (MPa}^{-1}\text{)}$	-0,038	-0,023	-0,011	-0,001

Nous traçons l'évolution de $B(T)$ en fonction de $1/T$ pour pouvoir déterminer les paramètres a et b (Figure XXIV) :

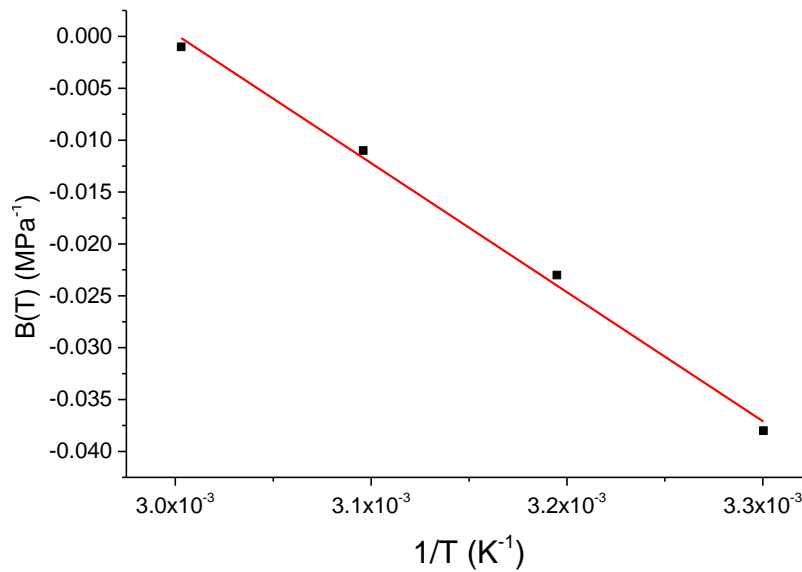


Figure XXIV : Evolution de $B(T)$ en fonction de $1/T$

A partir de ces coefficients (A , a , b) et des expressions (IV.26), nous pouvons calculer les valeurs de α, β, γ pour nos systèmes époxy. Ces valeurs sont regroupées dans le Tableau XI :

Tableau XI : Paramètres α, β, γ associés au processus thermodynamique de modification de la permittivité relative avec l'application de contrainte visco-élastique

Partie entropique		Partie enthalpique
α (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹ .MPa ⁻¹)	β (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹ .MPa ⁻²)	γ (J.mol ⁻¹ .MPa ⁻¹)
3,10	-0,027	1034

Ces paramètres sont à comparer entre eux pour connaître le poids de chacun dans l'évolution de la permittivité relative en présence de contrainte visco-élastique. C'est pourquoi nous calculons les quantités suivantes (relations (IV.27)) :

$$\exp\left[\frac{\alpha}{R}|\sigma|\right], \exp\left[\frac{\beta}{R}|\sigma|^2\right], \exp\left[\frac{\gamma}{RT}|\sigma|\right]_{T=318K} \quad (IV.27)$$

Note : La température de 318K (45°C) est choisie, et représente la température moyenne des vieillissements.

La Figure XXVII présente l'évolution de ces quantités en fonction de la contrainte :

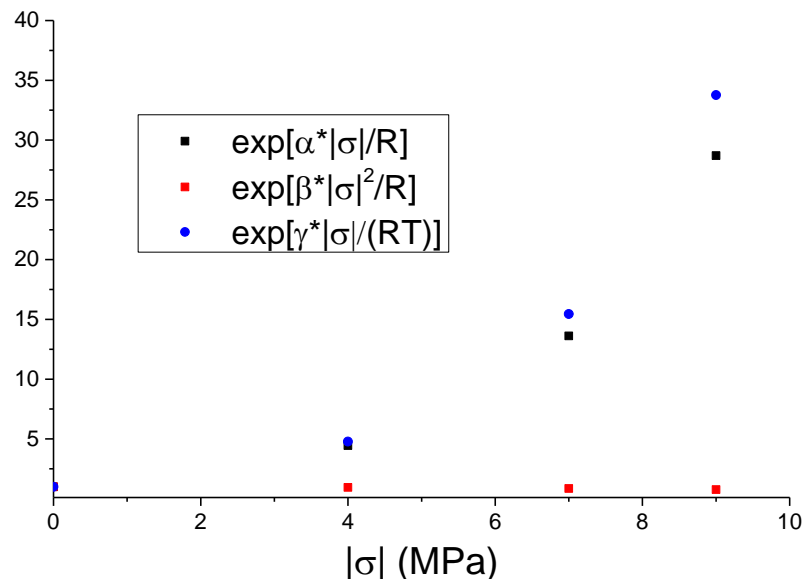


Figure XXV : Comparaison des évolutions de contribution des trois paramètres α , β , γ en fonction de la contrainte

Cette figure met en évidence une forte influence de la contrainte sur les paramètres d'ordre 1. Par conséquent, nous pouvons dire que les paramètres α et γ sont prépondérants par rapport à β (ordre 2) sur l'évolution de la permittivité relative en fonction de la contrainte visco-élastique. Néanmoins, il ne faut pas non plus négliger l'action de β , car celui-ci apporte la non-linéarité du phénomène. Il a seulement un poids moins important sur la valeur absolue de la permittivité.

Concernant la partie enthalpique, nous enregistrons une augmentation de la barrière d'énergie à franchir de 1034 J.mol^{-1} lorsqu'une contrainte de 1MPa est appliquée (Tableau XI). Ce niveau d'énergie est de l'ordre de grandeur de celui associé aux interactions dipôle-dipôle [29]. Cela nous indique donc qu'il faut fournir plus d'énergie pour pouvoir réorienter les dipôles du système lorsque le matériau est sous contrainte. En effet, nous pouvons imaginer que lorsque le matériau est sous contraintes, les chaînes macromoléculaires sont plus proches les unes des autres (le matériau est étiré), et par conséquent, les dipôles sont plus soumis aux champs électriques des dipôles voisins.

Concernant la partie entropique, nous notons une augmentation globale de l'entropie avec l'application de la contrainte visco-élastique. Cela implique que cette dernière crée un désordre dans l'orientation des dipôles, mais de façon non-linéaire (présence d'un paramètre d'ordre 2).

En conclusion, nous pouvons dire que l'évolution de la permittivité relative en fonction de la contrainte visco-élastique est régie par la compétition entre l'enthalpie du processus qui tend à diminuer cette permittivité en augmentant avec la contrainte, et l'entropie qui tend à augmenter la permittivité en augmentant de façon non-linéaire avec la contrainte. Néanmoins, nous pouvons noter la prépondérance de la partie enthalpique sur la partie entropique, car l'application de la contrainte fait diminuer de façon générale la permittivité.

C. Effet de couplage des trois paramètres : eau-température-contrainte visco-élastique

Dans cette partie, nous étudierons uniquement le vieillissement hygrothermique sous contrainte du système DGEBA/DAMP.

1. Courbes de sorption

Les résultats de SIE issus des vieillissements hygrothermiques sous contraintes visco-élastique permettent de réaliser des courbes de sorption du revêtement DGEBA/DAMP à différentes températures et contraintes. Ces courbes sont tracées Figure XXVI :

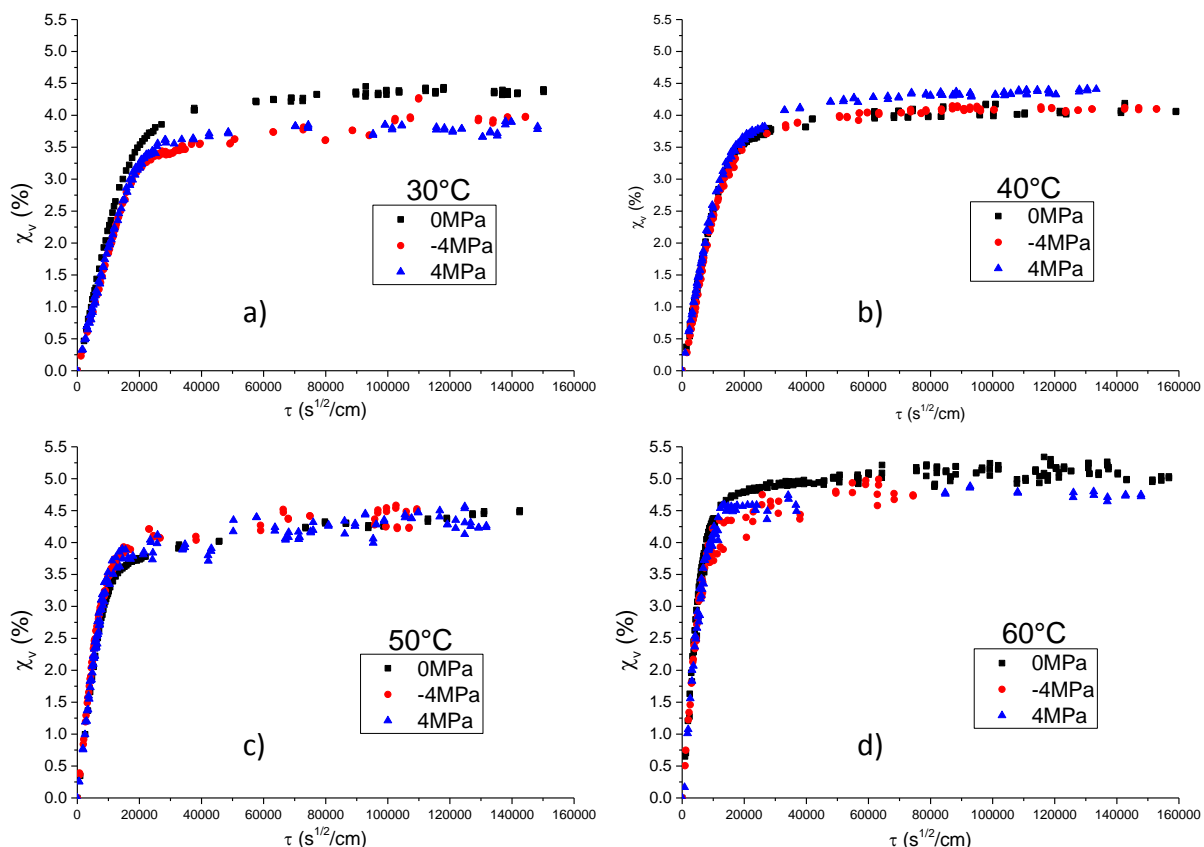


Figure XXVI : Courbes de sorption à 0, -4 et 4MPa pour différentes températures : 30°C (a), 40°C (b), 50°C (c) et 60°C (d)

Ces résultats nous montrent un comportement en trois étapes (diffusion pseudo-fickienne) commun à tous les niveaux de contrainte (0, -4 et 4MPa). Cela suggère des causes physico-chimiques communes à ces trois niveaux de contrainte, qui ont été discutées dans le chapitre III.

De façon analogue à la partie II.B de ce chapitre, nous allons nous intéresser à l'état d'équilibre de la diffusion puis à la cinétique de diffusion pour étudier l'influence de la contrainte visco-élastique.

2. Teneur à l'équilibre

Les courbes de sorption nous permettent de déterminer les teneurs volumiques en eau à l'équilibre du revêtement DGEBA/DAMP pour chaque valeur de température et de contrainte. Ces valeurs sont regroupées dans le Tableau XII :

Tableau XII : Valeurs de teneurs volumiques en eau à l'équilibre à différentes températures et contraintes

Température	30°C	40°C	50°C	60°C
$X_{V -4MPa}(\%)$	3,95±0,04	4,10±0,01	4,40±0,13	4,81±0,13
$X_{V 0MPa}(\%)$	4,37±0,04	4,07±0,07	4,37±0,09	5,11±0,1
$X_{V 4MPa}(\%)$	3,82±0,09	4,40±0,02	4,35±0,12	4,76±0,06

Compte tenu des incertitudes de mesures, ces résultats ne nous montrent aucune influence notable de l'application des contraintes viscoélastiques sur la teneur volumique en eau à l'équilibre.

Nous allons par conséquent nous focaliser sur l'aspect cinétique de la diffusion sous contrainte.

3. Cinétique de diffusion

De la même façon que pour les revêtements sans contrainte, nous reprenons exactement le même formalisme et le même algorithme de calcul que ceux détaillés dans la partie I.B.3 du chapitre III, en considérant l'équation (IV.12). Les évolutions du coefficient de diffusion au cours du vieillissement sont similaires à celles des revêtements sans contrainte. Par conséquent, nous déterminons de nouveau, deux coefficients de diffusion D_1 et D_2 correspondant respectivement au premier palier (début de diffusion) et au deuxième palier (fin de diffusion). Les valeurs de ces coefficients sont exprimées dans le Tableau XIII pour les différentes températures et contraintes considérées :

Tableau XIII : Coefficients de diffusion du revêtement DGEBA/DAMP pour différentes températures et contraintes

Température	$D_1 (cm^2.s^{-1})$			$D_2 (cm^2.s^{-1})$		
	-4MPa	0MPa	4MPa	-4MPa	0MPa	4MPa
30°C	$21,0 \times 10^{-10}$	$17,0 \times 10^{-10}$	$21,4 \times 10^{-10}$	$2,4 \times 10^{-10}$	$2,1 \times 10^{-10}$	$2,5 \times 10^{-10}$
40°C	$33,3 \times 10^{-10}$	$27,4 \times 10^{-10}$	$33,4 \times 10^{-10}$	$3,3 \times 10^{-10}$	$2,7 \times 10^{-10}$	$3,3 \times 10^{-10}$
50°C	$59,0 \times 10^{-10}$	$48,9 \times 10^{-10}$	$58,6 \times 10^{-10}$	$4,4 \times 10^{-10}$	$3,4 \times 10^{-10}$	$4,5 \times 10^{-10}$
60°C	$100,7 \times 10^{-10}$	$84,6 \times 10^{-10}$	$100,7 \times 10^{-10}$	$5,9 \times 10^{-10}$	$4,4 \times 10^{-10}$	$6,0 \times 10^{-10}$

Ces coefficients répondant à la loi d'Arrhenius (Relation III.21 du chapitre III), nous traçons l'évolution de leurs logarithmes en fonction de l'inverse de la température afin de mettre en évidence l'effet de la contrainte visco-élastique sur la cinétique, et de calculer les paramètres thermodynamiques liés au processus de diffusion. Les courbes sont représentées Figure XXVII :

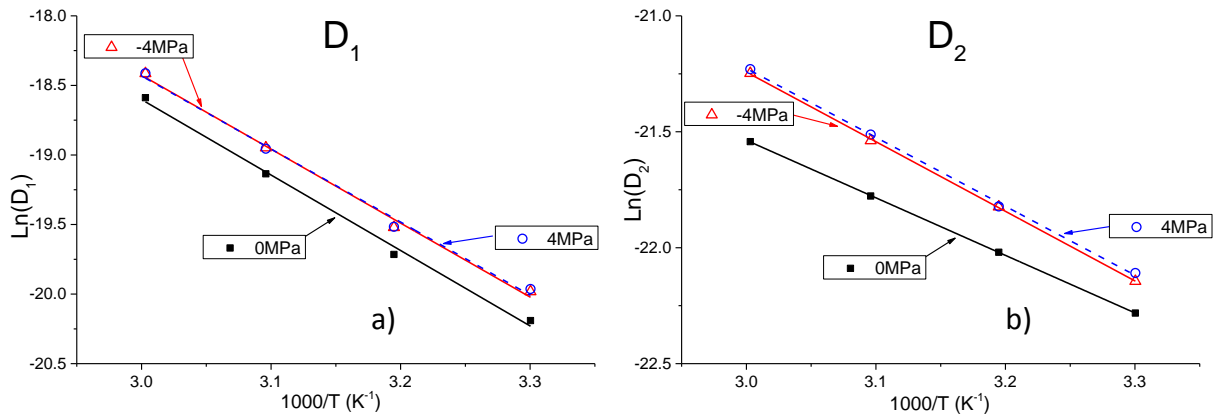


Figure XXVII : Evolution des coefficients D_1 (a) et D_2 (b) en fonction de l'inverse de la température pour les différentes contraintes considérées

Le Tableau XIII et la Figure XXVII mettent en évidence plusieurs phénomènes dépendants de la contrainte visco-élastique :

- Une augmentation des coefficients de diffusion avec l'application de la contrainte visco-élastique, aussi bien visible au niveau de D_1 que de D_2 .
- Cette augmentation est identique quel que soit le mode de sollicitation : les coefficients de diffusion sont sensiblement égaux en mode tension qu'en mode compression pour une valeur absolue de 4 MPa. Par conséquent, l'effet de la contrainte ne dépend que de la valeur de celle-ci, et pas du mode de sollicitation.

Par conséquent, ces évolutions impactent les paramètres thermodynamiques du processus de diffusion. Ces paramètres sont calculés et exprimés dans le Tableau XIV et la Figure XXVIII :

Tableau XIV : Paramètres d'Arrhenius appliqués aux coefficients D_1 et D_2 du revêtement DGEBA/DAMP sous différentes contraintes

Paramètres d'Arrhenius				
	D_1		D_2	
	ΔH (kJ/mol)	D_0 (cm ² /s)	ΔH (kJ/mol)	D_0 (cm ² /s)
-4MPa	44,2	$8,4 \times 10^{-2}$	25,0	$48,6 \times 10^{-7}$
0MPa	45,1	$9,8 \times 10^{-2}$	20,6	$7,6 \times 10^{-7}$
4MPa	43,7	$6,9 \times 10^{-2}$	24,7	$45,1 \times 10^{-6}$

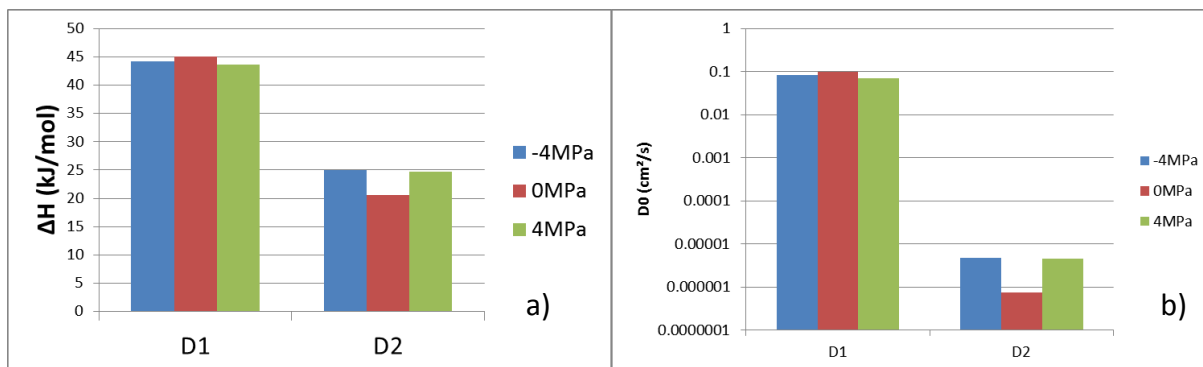


Figure XXVIII : Paramètres d'Arrhenius appliqués aux coefficients D_1 et D_2 du revêtement DGEBA/DAMP sous différentes contraintes : Enthalpie de diffusion (a) et index de perméabilité D_0 (b)

Si nous nous intéressons aux paramètres d'Arrhenius du coefficient de diffusion D_1 du revêtement DGEBA/DAMP, nous ne remarquons aucune variation concernant l'enthalpie de diffusion avec la contrainte visco-élastique appliquée. Cette observation est aussi valable pour l'index de perméabilité. Globalement, les paramètres d'Arrhenius appliqués à D_1 ne sont pas affectés par la contrainte visco-élastique.

Concernant les paramètres d'Arrhenius du coefficient de diffusion D_2 , nous notons une très légère augmentation de l'enthalpie de diffusion avec la contrainte visco-élastique, indépendamment du signe de cette dernière. Compte-tenu des incertitudes concernant ces paramètres, nous pouvons considérer comme négligeable cette augmentation. A l'inverse, nous observons une nette augmentation de l'index de perméabilité avec l'application de de contrainte visco-élastique (environ 6 fois supérieur). Cette augmentation est la même aussi bien en compression qu'en tension. Par conséquent, nous pouvons dire que la contrainte

visco-élastique affecte de la même façon l'entropie de diffusion de D_2 , indépendamment de son signe.

Afin de pouvoir caractériser et confirmer ces évolutions, nous nous focalisons sur l'approche thermodynamique de la diffusion sous contrainte visco-élastique.

4. Approche thermodynamique

Comme nous l'avons vu plusieurs fois, le coefficient de diffusion peut être décrit par une approche thermodynamique, telle que :

$$D = \tilde{D}_0 \exp\left[-\frac{\Delta G}{RT}\right] = \tilde{D}_0 \exp\left[\frac{\Delta S}{R}\right] \exp\left[-\frac{\Delta H}{RT}\right] \quad (\text{IV.28})$$

Etant donné que la contrainte visco-élastique affecte les paramètres d'Arrhenius sans influence de son signe, nous considérons la valeur absolue de cette contrainte $|\sigma|$. Tout comme pour la permittivité, la modification de la l'entropie de diffusion par cette contrainte visco-élastique peut être écrite de la façon suivante (développement de Taylor à l'ordre 1) :

$$\Delta S(|\sigma|) \approx \Delta S_0 + \left. \frac{\partial(\Delta S)}{\partial|\sigma|} \right|_{\sigma=0} \cdot |\sigma| = \Delta S_0 + a \cdot |\sigma| \quad (\text{IV.29})$$

Avec :

$$a = \left. \frac{\partial(\Delta S)}{\partial|\sigma|} \right|_{\sigma=0} \quad (\text{IV.30})$$

En effectuant de même avec l'enthalpie de diffusion, nous avons :

$$\Delta H(|\sigma|) \approx \Delta H_0 + \left. \frac{\partial(\Delta H)}{\partial|\sigma|} \right|_{\sigma=0} \cdot |\sigma| = \Delta H_0 + b \cdot |\sigma| \quad (\text{IV.31})$$

Avec :

$$b = \left. \frac{\partial(\Delta H)}{\partial|\sigma|} \right|_{\sigma=0} \quad (\text{IV.32})$$

En réécrivant l'équation (IV.28) avec les relations (IV.29) et (IV.31), nous obtenons :

$$D(|\sigma|, T) = \tilde{D}_0 \exp\left[\frac{\Delta S_0 + a \cdot |\sigma|}{R}\right] \exp\left[-\frac{(\Delta H_0 + b \cdot |\sigma|)}{RT}\right] = D_0(|\sigma|) \exp\left[-\frac{(\Delta H_0 + b \cdot |\sigma|)}{RT}\right] \quad (IV.33)$$

Avec :

$$D_0(|\sigma|) = \tilde{D}_0 \exp\left[\frac{\Delta S_0 + a \cdot |\sigma|}{R}\right] \quad (IV.34)$$

Dans le cas où $|\sigma| = 0$, l'équation (IV.34) devient :

$$D_{0,\sigma=0} = \tilde{D}_0 \exp\left[\frac{\Delta S_0}{R}\right] \quad (IV.35)$$

Par conséquent, l'équation (IV.34) peut s'écrire :

$$D_0(|\sigma|) = D_{0,\sigma=0} \exp\left[\frac{a \cdot |\sigma|}{R}\right] \quad (IV.36)$$

Les paramètres a et b représentant les modifications respectives de l'entropie et de l'enthalpie de diffusion peuvent être déterminés à partir des paramètres d'Arrhenius :

$$a = \frac{R}{|\sigma|} \cdot \ln\left(\frac{D_0}{D_{0,\sigma=0}}\right) \quad \text{et} \quad b = \frac{\Delta H - \Delta H_0}{|\sigma|} \quad (IV.37)$$

Dans la pratique, les quantités ΔH et D_0 servant à la détermination de a et de b sont les valeurs moyennes des enthalpies de diffusion et des index de perméabilité en tension et en compression. Les valeurs de a et de b pour les coefficients D_1 et D_2 sont regroupées dans le Tableau XV :

Tableau XV : Valeurs des paramètres a et b pour les coefficients D_1 et D_2

Coefficient de diffusion	a (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹ .MPa ⁻¹)	b (kJ.mol ⁻¹ .MPa ⁻¹)
D₁	-0,52	-0,29
D₂	3,78	1,05

A partir des données de ce tableau, nous pouvons confirmer l'absence d'influence de la contrainte sur les paramètres d'Arrhenius du coefficient D_1 , car les paramètres a et b enregistrent des valeurs minimales. Concernant le coefficient D_2 , nous remarquons une augmentation de l'enthalpie de diffusion de $1,05 \text{ kJ.mol}^{-1}$ lorsque l'on applique une contrainte de 1MPa. Sachant que l'enthalpie de diffusion sans contrainte est aux alentours de 20 kJ.mol^{-1} , cela représente une augmentation de 5%, ce qui est considérée comme négligeable. Nous remarquons aussi que lorsqu'une contrainte visco-élastique est appliquée, nous enregistrons une augmentation de l'entropie de diffusion (paramètre a positifs).

En conclusion, d'un point de vue structural, nous pouvons attribuer la non évolution de l'enthalpie de diffusion de D_1 et D_2 en expliquant que la contrainte visco-élastique n'est pas assez grande pour modifier l'influence de la microstructure (groupes polaires) sur une molécule d'eau diffusante. Les barrières d'énergie à franchir pour une molécule d'eau sont donc sensiblement les mêmes avec et sans contrainte. Concernant l'aspect entropique de la diffusion, nous pouvons noter que l'application d'une contrainte introduit une augmentation de l'entropie du système. Néanmoins, en début de diffusion, l'index de perméabilité, et donc l'entropie du système n'est pas affecté par la contrainte visco-élastique. Nous pouvons supposer que cela est dû à la prépondérance de contraintes résiduelles présentes au sein du matériau, qui masque l'effet de la contrainte visco-élastique. En fin de diffusion, les contraintes résiduelles sont visiblement relaxées, il ne reste donc dans le système que les contraintes visco-élastique appliquées. Ces contraintes vont permettre d'augmenter l'entropie de diffusion en orientant les chaînes macromoléculaires, créant ainsi des possibilités de diffusion supplémentaires au système.

IV. Synthèse

Dans ce chapitre, nous avons abordé plusieurs sujets d'étude concernant les revêtements époxy modèles. Certaines propriétés physico-chimiques du revêtement DGEBA/DAMP ont été caractérisées puis comparées à celles obtenus pour les films libres. Les résultats obtenus nous laissent penser qu'il n'y a pas de différence notable de la structure et des propriétés physico-chimiques entre les revêtements et les films libres DGEBA/DAMP. De plus, la rugosité de la plaque d'acier et les essais d'arrachement nous montre que l'adhésion entre le revêtement et le substrat s'effectue principalement par ancrage mécanique.

Des vieillissements hygrothermiques à différentes températures ont été réalisés sur les revêtements DGEBA/DAMP, et caractérisés par spectroscopie d'impédance électrochimique. Les courbes de sorption déduites des mesures de SIE ont ensuite été comparées à celles des films libres, et des revêtements DGEBA/TETA. Ces résultats suggèrent un comportement pseudo-fickien analogue à celui des films libres, aussi bien pour les revêtements DGEBA/DAMP que DGEBA/TETA. Les teneurs en eau à l'équilibre observés sont supérieures à celles des films libres mais du même ordre de grandeur. Cependant, nous ne pouvons pas déterminer la cause exacte de cette augmentation. En effet, cette augmentation est pour l'instant attribuer au couple [mise en forme ; méthode de caractérisation].

D'autre part, une évolution dimensionnelle (gonflement) a été mise en évidence, celle-ci étant supérieure à celle enregistrée pour les films libres. Cette différence a été attribuée à la relaxation de contraintes résiduelles inhérentes au processus de réticulation sur le substrat acier. La présence de ces contraintes influe sur la cinétique de diffusion au début du vieillissement en augmentant l'index de perméabilité du système. La relaxation de ces contraintes permet de placer le revêtement dans un état proche d'un film libre relaxé en fin de diffusion. Cela a pour conséquence de créer une cinétique de fin de diffusion similaire à celles des films libres.

La dernière partie de ce chapitre s'est intéressé au vieillissement hygrothermique de revêtement DGEBA/DAMP sous contrainte visco-élastique. Une contrainte de 4MPa a été déterminée grâce aux essais de charge-décharge-recouvrance à l'état saturé, car le plus défavorable mécaniquement. L'application de cette contrainte (4MPa) s'est faite en tension et en compression grâce à l'emploi de moules permettant la mise en flexion des systèmes revêtement + substrat.

Les mesures électrochimiques ont permis de caractériser la permittivité relative initiale des revêtements époxy. Nous avons observé une diminution de cette permittivité relative initiale avec l'augmentation de la contrainte visco-élastique, indépendamment de son signe. Cette diminution est atténuée avec l'augmentation de la température. Une approche thermodynamique a permis de confirmer cette influence, en révélant l'impact des contributions enthalpiques et entropiques de la contrainte visco-élastique.

Le vieillissement hygrothermique des revêtements DGEBA/DAMP sous contrainte présente un caractère pseudo-fickien similaire à celui des revêtements sans contrainte. La contrainte visco-élastique ne présente pas d'influence sur la teneur en eau à l'équilibre, mais a un impact sur la cinétique de diffusion, en augmentant ces coefficients en fin de diffusion. Cette influence est indépendante du signe de la contrainte visco-élastique. La prépondérance de la température sur la contrainte visco-élastique est aussi à noter. L'étude de l'évolution des paramètres thermodynamiques nous permet de montrer l'absence d'influence de la contrainte visco-élastique sur l'enthalpie et l'index de perméabilité en début de diffusion. En fin de diffusion, cette contrainte n'influe pas sur l'enthalpie, mais a un fort impact sur l'index de perméabilité.

L'évolution ou non de ces paramètres avec la contrainte visco-élastique peut être attribuée à la compétition entre les contraintes visco-élastiques en début de diffusion et les contraintes résiduelles, ces dernières étant prépondérantes. La relaxation des contraintes résiduelles permet l'action des contraintes visco-élastique en fin de diffusion, qui consiste à augmenter le nombre de possibilité associé à la diffusion, augmentant ainsi l'index de perméabilité.

Références

- [1] Norme ISO 4624 "Peintures et vernis - Essais de traction", in, Genève, Suisse, 2002.
- [2] M. Aufray, Caractérisation physico-chimique des interfaces époxyde-amine / oxyde ou hydroxyde métallique, et de leurs constituants, in: IMP-LMM - Ingénierie des Matériaux Polymères-Laboratoire des Matériaux Macromoléculaires, INSA de Lyon, 2005, pp. 183.
- [3] D.D. Nguyen, Revêtements polymères sous contraintes environnementales couplées, in, Université de La Rochelle, La Rochelle, 2012.
- [4] N. Fredj, Vieillissements de peintures marines anticorrosion sous contraintes physico-chimiques couplées et/ou cycliques, in, Université de La Rochelle, La Rochelle, 2008, pp. 210.
- [5] D.M. Brasher, A.H. Kingsbury, Electrical measurements in the study of immersed paint coatings on metal. I. Comparison between capacitance and gravimetric methods of estimating water-uptake, *Journal of Applied Chemistry*, 4 (1954) 62-72.
- [6] D.R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics* 75th edition, 1994.
- [7] D. Nguyen Dang, B. Peraudeau, S. Cohendoz, S. Mallarino, X. Feaugas, S. Touzain, Effect of mechanical stresses on epoxy coating ageing approached by Electrochemical Impedance Spectroscopy measurements, *Electrochimica Acta*, (2013).
- [8] A. Tcharkhtchi, P.Y. Bronnec, J. Verdu, Water absorption characteristics of diglycidylether of butane diol-3,5-diethyl-2,4-diaminotoluene networks, *Polymer*, 41 (2000) 5777-5785.
- [9] M. Del Grosso Destreri, J. Vogelsang, L. Fedrizzi, F. Deflorian, Water up-take evaluation of new waterborne and high solid epoxy coatings. Part II: electrochemical impedance spectroscopy, *Progress in Organic Coatings*, 37 (1999) 69-81.
- [10] M. Del Grosso Destreri, J. Vogelsang, L. Fedrizzi, Water up-take evaluation of new waterborne and high solid epoxy coatings.: Part I: measurements by means of gravimetric methods, *Progress in Organic Coatings*, 37 (1999) 57-67.
- [11] A.S.L. Castela, A.M. Simões, M.G.S. Ferreira, E.I.S. evaluation of attached and free polymer films, *Progress in Organic Coatings*, 38 (2000) 1-7.
- [12] A.S. Castela, A.M. Simões, An impedance model for the estimation of water absorption in organic coatings. Part I: A linear dielectric mixture equation, *Corrosion Science*, 45 (2003) 1631-1646.

- [13] A.S. Castela, A.M. Simões, An impedance model for the estimation of water absorption in organic coatings. Part II: A complex equation of mixture, *Corrosion Science*, 45 (2003) 1647-1660.
- [14] A.S. Castela, A.M. Simões, Assessment of water uptake in coil coatings by capacitance measurements, *Progress in Organic Coatings*, 46 (2003) 55-61.
- [15] A.S. Castela, A.M. Simões, Water sorption in freestanding PVC films by capacitance measurements, *Progress in Organic Coatings*, 46 (2003) 130-134.
- [16] V.N. Nguyen, F.X. Perrin, J.L. Vernet, Water permeability of organic/inorganic hybrid coatings prepared by sol-gel method: a comparison between gravimetric and capacitance measurements and evaluation of non-Fickian sorption models, *Corrosion Science*, 47 (2005) 397-412.
- [17] N. Fredj, S. Cohendoz, S. Mallarino, X. Feaugas, S. Touzain, Evidencing antagonist effects of water uptake and leaching processes in marine organic coatings by gravimetry and EIS, *Progress in Organic Coatings*, 67 (2010) 287-295.
- [18] D. Trinh, Développement de la technique microscopie électrochimique à balayage en mode courant alternatif : mécanismes et cinétiques réactionnels, in, 2011, pp. 1 vol. ([155] p.).
- [19] M. Gonsalves, A.L. Barker, J.V. Macpherson, P.R. Unwin, D. O'Hare, C.P. Winlove, Scanning Electrochemical Microscopy as a Local Probe of Oxygen Permeability in Cartilage, *Biophysical Journal*, 78 (2000) 1578-1588.
- [20] R. Cornut, C. Lefrou, A unified new analytical approximation for negative feedback currents with a microdisk SECM tip, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 608 (2007) 59-66.
- [21] S. Popineau, C. Rondeau-Mouro, C. Sulpice-Gaillet, M.E.R. Shanahan, Free/bound water absorption in an epoxy adhesive, *Polymer*, 46 (2005) 10733-10740.
- [22] J. Zhou, J.P. Lucas, Hygrothermal effects of epoxy resin. Part I: the nature of water in epoxy, *Polymer*, 40 (1999) 5505-5512.
- [23] P. Musto, L. Mascia, G. Ragosta, G. Scarinzi, P. Villano, The transport of water in a tetrafunctional epoxy resin by near-infrared Fourier transform spectroscopy, *Polymer*, 41 (2000) 565-574.
- [24] S. Duval, Caractérisation du comportement protecteur de revêtements organiques en milieu H₂S, in, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), Paris, 2000, pp. 145.

- [25] J.P. Eloundou, Dipolar relaxations in an epoxy-amine system, *European Polymer Journal*, 38 (2002) 431-438.
- [26] P. Maity, P. Poovamma, S. Basu, V. Parameswaran, N. Gupta, Dielectric spectroscopy of epoxy resin with and without nanometric alumina fillers, *Dielectrics and Electrical Insulation*, IEEE Transactions on, 16 (2009) 1481-1488.
- [27] R.A. Pethrick, D. Hayward, Real time dielectric relaxation studies of dynamic polymeric systems, *Progress in Polymer Science*, 27 (2002) 1983-2017.
- [28] A. Mdarhri, C. Brosseau, F. Carmona, Microwave dielectric properties of carbon black filled polymers under uniaxial tension, *Journal of Applied Physics*, 101 (2007) 12.
- [29] P. Atkins, J. De Paula, *Physical Chemistry*, Oxford, 2008.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Les objectifs de ce travail de thèse étaient d'étudier l'influence de la microstructure sur les propriétés de matériaux époxy modèles représentatifs de peintures anticorrosion, de comprendre et de caractériser les phénomènes de diffusion à travers ces systèmes.

Dans un premier temps, nous avons créé un système époxy modèle sans charge totalement réticulé, à partir d'un mélange stœchiométrique de prépolymère époxy et de diamine aliphatique. Le système DGEBA/DAMP ainsi créé a été caractérisé de façon théorique grâce à la définition de paramètres microstructuraux tels que la densité de réticulation ou l'unité constitutive du réseau (UCR). Ces paramètres ont aussi été définis pour le système DGEBA/TETA utilisé dans la thèse de Nguyen¹, ce qui a permis de différencier de façon quantitative les deux systèmes. À l'aide de différentes techniques d'analyse (DMA, DSC,...), nous avons pu quantifier les propriétés physico-chimiques et mécaniques du système DGEBA/DAMP à l'état initial. Ces propriétés ont été comparées à celles du système DGEBA/TETA, ce qui a permis de mettre en évidence des relations microstructure-propriétés à l'état initial, notamment une baisse de la T_g , du module d'Young et des limites E/VE et VE/VP avec la diminution de densité de réticulation.

La seconde partie de ce travail s'est concentrée sur le vieillissement hygrothermique et ses effets sur les propriétés intrinsèques des films libres DGEBA/DAMP. L'impact de la microstructure sur la durabilité a pu être étudié grâce à la comparaison des paramètres issus de ces vieillissements avec ceux du système DGEBA/TETA. Cette partie a mis en évidence un comportement pseudo-fickien avec évolution du coefficient de diffusion moyen apparent, commun aux deux systèmes étudiés. Seuls les paramètres régissant cette diffusion (teneur en eau à l'équilibre, coefficient de diffusion) se sont avérés différents. La diffusion de l'eau dans le réseau époxy s'est visiblement faite par interactions eau-groupes polaires des chaînes macromoléculaires (liaison hydrogène). L'étude de la structure chimique des deux systèmes nous a permis de situer la plupart de ces groupes polaires autour des nœuds de réticulation, avec une concentration par nœud de réticulation similaire dans les deux cas.

¹ D.D. Nguyen, Revêtements polymères sous contraintes environnementales couplées, Thèse de doctorat de l'Université de La Rochelle, 2012.

Par conséquent, une plus grande densité de réticulation permet l'augmentation de la concentration en groupes polaires dans le réseau. Ainsi, le nombre d'interactions avec l'eau croît ce qui entraîne une teneur en eau plus élevée. D'autre part, une approche thermodynamique a pu mettre en évidence le rôle de la microstructure sur ces phénomènes de diffusion. En effet, l'augmentation de la densité de réticulation (et par extension de la concentration en groupes polaires) a eu pour conséquence d'augmenter l'enthalpie de diffusion de l'eau dans le système, et l'index de perméabilité représentatif de l'aspect entropique de la diffusion.

Nous avons également suivi les évolutions des propriétés physico-chimiques et mécaniques du système DGEBA/DAMP au cours du vieillissement hygrothermique, grâce à l'utilisation de capsules hermétiques en DSC et de mors submersibles en DMA. Ce suivi a montré un phénomène de plastification par l'eau réduisant le module d'Young, la T_g et la limite visco-élastique/visco-plastique du système à l'état saturé en eau. Nous avons pu aussi suivre l'évolution dimensionnelle de notre matériau au cours de l'immersion. Cette évolution suggère un gonflement dont l'allure est analogue à la prise en eau. Ce gonflement serait alors une conséquence de l'absorption de l'eau dans le système. Lors de l'étape de désorption, nous avons pu remarquer la présence d'un comportement fickien de la diffusion avec désorption totale de l'eau et une réversibilité totale du phénomène de plastification par l'eau traduisant l'absence de dégradation chimique du réseau. La présence d'un deuxième cycle sorption-désorption purement fickien et totalement réversible permet de mettre en évidence une évolution irréversible du réseau à la fin de la première sorption. L'étude bibliographique, les essais DMA et IRTF ont attribué cette évolution microstructurale à la relaxation d'une fraction du réseau par destruction de liaisons de faible énergie entre certains groupes hydroxypropyléther et le reste du réseau, libérant ainsi de nouveaux groupes polaires accessibles à l'eau. Le matériau ainsi relaxé adopte ensuite un comportement fickien pour toutes les autres étapes du vieillissement hygrothermique.

La dernière partie de cette thèse s'est focalisée sur le vieillissement hygrothermique du système DGEBA/DAMP et DGEBA/TETA sous forme de revêtements déposés sur substrat acier, puis au vieillissement hygrothermique du revêtement DGEBA/DAMP sous contraintes visco-élastiques. Nous avons tout d'abord caractérisé l'adhésion du revêtement en effectuant des essais normalisés d'arrachement, ainsi que des essais physico-chimiques. Les

résultats mettent en évidence une rupture adhésive du revêtement, et les propriétés physico-chimiques ne diffèrent visiblement pas de celles des films libres. Cela nous amène à penser que l'adhésion du revêtement stœchiométrique totalement réticulé est la conséquence d'un ancrage principalement mécanique du polymère.

Le suivi de la prise en eau des revêtements DGEBA/DAMP et DGEBA/TETA a été réalisé à l'aide de la spectroscopie d'impédance électrochimique. Bien que la quantité d'eau observée dans les revêtements soit légèrement supérieure à celle des films libres, nous n'avons pas pu conclure sur l'influence de la mise en forme. En effet, des interrogations demeurent au sujet des techniques expérimentales, et cette évolution peut être finalement attribués à la fois à la technique de mesure et à la mise en forme, sans distinction des contributions de chacune. Néanmoins, les évolutions de prise en eau sont identiques quelle que soit la mise en forme (film libre ou revêtement) ou la microstructure. Un comportement pseudo-fickien a aussi été remarqué sur les revêtements. La microscopie électrochimique à balayage a mis en évidence un phénomène de gonflement plus important dans le cas des revêtements, ce qui peut être vraisemblablement attribué à la relaxation de contraintes résiduelles créées lors de la réticulation de la résine sur le substrat acier, contrairement aux films libres. La présence de ces contraintes modifie les paramètres thermodynamiques associés au début de la diffusion, mais la relaxation de celles-ci durant l'immersion permet de retrouver des paramètres thermodynamiques en fin de diffusion similaires à ceux de films libres relaxés.

Le dernier point de cette partie s'est intéressé au vieillissement hygrothermique de revêtement DGEBA/DAMP sous contrainte visco-élastique. Après avoir définie une valeur de contrainte appartenant au domaine visco-élastique à l'état saturé (4MPa), nous avons effectué des mesures électrochimiques sur les revêtements contraints et non contraints, ce qui a permis d'observer une diminution de la permittivité relative du revêtement sec en fonction de la contrainte, indépendamment du signe de celle-ci (tension ou compression). Une approche thermodynamique a révélé l'influence des contributions enthalpiques et entropiques de la contrainte appliquée. Finalement, bien que la contrainte vienne diminuer la permittivité relative initiale, la température joue un rôle en adoucissant cet effet.

Le revêtement sous contrainte visco-élastique enregistre un comportement pseudo-fickien analogue au revêtement sans contrainte et au film libre. L'étude thermodynamique de ce processus permet de mettre en évidence une prépondérance des contraintes résiduelles sur la contrainte appliquée, rendant l'impact de cette dernière négligeable en début de diffusion. Les paramètres en fin de diffusion révèlent une influence de la contrainte visco-élastique (les contraintes résiduelles étant relaxées), en augmentant l'index de perméabilité, dû à l'augmentation de l'entropie par réorganisation du réseau.

Les résultats de ce travail de thèse nous permettent de proposer de nombreuses perspectives :

- L'ajout de charge minérale dans le système époxy modèle afin de comprendre l'impact du taux de charge sur les propriétés initiales et la durabilité du système, permettant de mettre en évidence de nouvelles relations structure-propriétés/durabilité.
- Le développement de formalismes décrivant les phénomènes de diffusion et les réorganisations microstructurales.
- L'étude du vieillissement hygrothermique sous contraintes mécaniques et thermiques cycliques pour mettre en évidence une hiérarchie des modes de dégradation des revêtements polymères.
- La poursuite de l'étude des évolutions dimensionnelles (gonflement) au cours du vieillissement, en prenant en compte l'influence de la température sur ces phénomènes.
- La caractérisation du vieillissement hygrothermique des films libres par spectroscopie d'impédance électrochimique afin de déterminer l'impact de la méthode de mesure, et de comprendre directement l'influence de la mise en forme et de l'interface revêtement/polymère.
- La réalisation d'essais de perméation pour l'étude des phénomènes transitoires de la diffusion sur les films libres.
- La confrontation de nos résultats obtenus en laboratoire avec ceux issus de vieillissement naturel pour s'assurer de la nature et de l'intensité des facteurs de dégradation, et leurs effets de synergie.

ANNEXES

I.	TECHNIQUES DE CARACTERISATION.....	223
A.	ANALYSE ENTHALPIQUE DIFFERENTIELLE (DSC OU AED).....	223
B.	ANALYSE DYNAMIQUE MECANIQUE (DMA)	224
C.	SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (IRTF).....	225
D.	METHODE MANOMETRIQUE DE SORPTION	225
E.	MICROSCOPIE ELECTROCHIMIQUE A BALAYAGE (SECM).....	226
F.	SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE (SIE).....	226
II.	PROTOCOLE DE SUIVI GRAVIMETRIQUE	228
III.	CORRECTION DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION EN PRESENCE DE PHENOMENE DE GONFLEMENT	229
IV.	METHODE DE CALCUL DE CONTRAINTES APPLIQUEES AUX REVETEMENTS	232
A.	THEORIE DU CALCUL RDM	232
B.	DETERMINATION DE LA FLECHE INITIALE.....	234
C.	CALCUL DE LA FLECHE A APPLIQUER	237

I. Techniques de caractérisation

Nous avons utilisé au cours de ce travail de recherche différentes techniques de caractérisation, assez bien connues dans le domaine des polymères et de l'électrochimie.

A. Analyse enthalpique différentielle (DSC ou AED)

La DSC permet d'analyser les caractéristiques thermiques associés aux changements d'état physique (transition vitreuse, fusion,...) ou chimique (réticulation, oxydation,...) des polymères (thermodurcissable, thermoplastique, élastomères).

Nous utilisons une DSC de la marque TA instrument, modèle Q-100. Cet appareil nous permet de déterminer plusieurs paramètres :

- La Tg des mélanges stœchiométriques et non-stœchiométriques,
- La Tg de notre système réticulé,
- La Tg de notre système lors des vieillissements hygrothermiques.

L'instrument est initialement calibré avec des échantillons d'indium. Les essais sont réalisés sous atmosphère inerte (gaz N₂) avec une masse d'échantillons d'environ 10mg.

Des capsules en aluminium sont utilisées pour caractériser le matériau à l'état sec. Des capsules hermétiques en acier inoxydable avec un joint torique en élastomère sont utilisées pour caractériser le matériau à l'état humide. En effet, dans sa thèse, NGUYEN [1] a montré que l'utilisation de capsule hermétiques évitait l'évaporation de l'eau au cours de l'essai, permettant ainsi d'obtenir des résultats exploitables et représentatifs du comportement du polymère à l'état humide / saturé en eau.

Les thermogrammes sont obtenus grâce à une étape de chauffe de 20°C à 180°C avec une vitesse de 10°C/min, suivi d'un refroidissement à 20°C avec une vitesse de 20°C/min. Puis une deuxième étape de chauffe est réalisée de 20°C à 180°C à 10°C/min.¹

[1] D.D. Nguyen, Revêtements polymères sous contraintes environnementales couplées, in, Université de La Rochelle, La Rochelle, 2012.

B. Analyse dynamique mécanique (DMA)

Nous utilisons une machine DMA de la marque TA instrument, modèle Q-800. Les échantillons se présentent sous forme rectangulaire. Cette machine est utilisée pour déterminer plusieurs paramètres physico-chimiques et mécaniques :

- la T_g et les températures sous-vitreuses,
- la fraction de volume libre,
- la densité de réticulation,
- les propriétés mécaniques (module d'Young, les domaines E/VE/VP, volume d'activation,...) à l'état initial sec, saturé en eau, et désorbé.

Les protocoles expérimentaux des divers essais sont présentés ci-dessous.

- Balayage en température :

Les évolutions du module de conservation E' , de perte E'' et de $\tan \delta$ sont suivies grâce à l'application de déformation sinusoïdale de $15\mu\text{m}$ à une fréquence de 1Hz, de -100°C à $+180^\circ\text{C}$ avec une vitesse de $3^\circ\text{C}/\text{min}$.

- Tests de charge – décharge – recouvrance :

Ces tests sont effectués à 35°C ou 30°C . L'échantillon subit une étape d'isotherme pendant 24h afin de permettre la stabilisation du réseau polymère avant l'application une rampe de charge à une vitesse de $10\text{ MPa}/\text{minute}$. Ensuite, le sens de sollicitation est inversé, l'échantillon est donc placé dans une phase de décharge avec la même vitesse jusqu'à la valeur nulle de la contrainte. Après décharge, nous avons laissé évoluer la déformation au cours du temps jusqu'à sa stabilisation (recouvrance).

- Volume d'activation V_a :

Les volumes d'activation (V_a) sont déterminés grâce à la technique de relaxation des contraintes. Après un temps d'isotherme, l'échantillon est sollicité à un taux de déformation fixe et défini. Nous suivons par la suite l'évolution de la contrainte au cours du temps.

C. Spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (IRTF)

Des spectres infrarouges en mode Réflection Totale Atténuée ATR sont enregistrés à l'aide d'un spectromètre de type NICOLET Magna IR 760. Le domaine de nombres d'ondes étudié s'étend de 4000 à 600 cm^{-1} . L'acquisition des spectres est réalisée avec 128 balayages et une résolution de 8 cm^{-1} . Le background (spectre de l'enceinte de mesure sans échantillon, réalisé pour chaque analyse) est automatiquement soustrait au spectre de l'échantillon.

D. Méthode manométrique de sorption

Les isothermes de sorption sont réalisées à l'aide d'un appareil de mesure d'adsorption de vapeur de la marque BELSORP AQUA-3. Cette technique repose sur la méthode du « volume constant ». Tout d'abord, l'échantillon préalablement désorbé de toute eau potentiellement présente est placé dans un tube de volume constant et connu. Le volume « mort » du tube, c'est-à-dire le volume total moins le volume de l'échantillon, est déterminé grâce à l'injection de gaz inerte (N_2 ou He) par palier, jusqu'à la stabilisation de la pression dans le tube, ce qui, après calcul, permet de remonter à la valeur du volume mort. Après cette étape préliminaire, une quantité de vapeur d'eau à humidité relative contrôlée est injectée dans le tube. Le polymère va absorber une quantité d'eau, réduisant ainsi la pression dans le tube. De nouveau, de la vapeur d'eau est injectée pour maintenir une humidité relative constante, et cela jusqu'à stabilisation de la pression dans le tube. Une nouvelle quantité de vapeur d'eau est ensuite injectée afin d'obtenir une nouvelle valeur d'humidité relative, et les étapes précédemment décrites sont renouvelées. Les pressions à l'équilibre déterminées permettent de remonter à la teneur massique en eau dans notre matériau en fonction du taux d'humidité relative, ce qui permet de tracer les isothermes de sorption.

E. Microscopie électrochimique à balayage (SECM)

Pour pouvoir étudier le comportement dimensionnel du revêtement DGEBA/DAMP, nous effectuons un suivi d'évolution de l'épaisseur au cours du temps grâce à la microscopie électrochimique à balayage (SECM) de modèle M470 de la marque Biologic®, dans le mode « negative feedback ».

Nous utilisons une solution ($Fe(CN)_6^{4-} / Fe(CN)_6^{3-}$ 5mmol/L + KCl 0,5mol/L) et une sonde de 25µm de rayon. Le couple $Fe(CN)_6^{4-} / Fe(CN)_6^{3-}$ joue le rôle de médiateur. Les courbes d'approche sans contact de la surface nous permettent d'obtenir les profils courant=f(distance sonde-revêtement) au cours du temps. Ces courbes sont réalisées avec une vitesse de 1µm/s. Les essais sont réalisés dans un bain thermostaté de 30°C.

F. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La complexité des processus mis en jeu dans l'étude d'une électrode revêtue de peinture a conduit la communauté électrochimiste à utiliser la spectroscopie d'impédance électrochimique. En effet, le couplage des différents processus impliqués rend les techniques électrochimiques stationnaires insuffisantes pour différencier les phénomènes et décrire le système. Par conséquent, la SIE permet de modéliser le processus global qui se produit à l'interface électrochimique par un enchaînement de mécanismes physico-chimiques élémentaires (transfert de charge, transport de matière, etc.). Faisant partie des techniques de relaxation, la SIE repose sur le fait que l'état stationnaire dépend d'un certain nombre de grandeurs (potentiel, pression, température, etc.). Une perturbation de ces grandeurs par l'expérimentateur altère l'état du système. La vitesse avec laquelle il tend vers un nouvel état stationnaire dépendra de ses paramètres caractéristiques, par exemple, constantes de vitesse des réactions, coefficients de diffusion, etc.

Le principe de la SIE consiste à appliquer une perturbation (sinusoïdale) de faible amplitude autour d'un point de polarisation du système électrochimique, supposé linéaire autour de ce point. La perturbation peut être appliquée sur le potentiel fixe de l'électrode et on enregistre la réponse en fréquence du courant : c'est le mode potentiostatique. Cette

réponse en fréquence permet de déterminer les impédances du système en fonction de la fréquence, et donc de tracer des spectres d'impédance, sous forme de diagramme de Nyquist et de Bode. La modélisation du système par circuit électrique équivalent permet de connaître des grandeurs caractéristiques de ce système.

Pour utiliser cette méthode, un montage à deux électrodes est utilisé. Il est constitué d'une électrode de travail (plaque d'acier de l'échantillon) et d'une contre électrode en graphite, placé dans une solution saline NaCl 3% massique. La surface en contact entre le revêtement et la solution saline est d'environ 16 cm². Les mesures sont réalisées au potentiel d'abandon et à température de vieillissement avec un appareil GAMRY Femtostat FAS-1 pour les températures de 50°C et 60°C, et un appareil GAMRY Reference-600 pour les températures de 30°C et 40°C. Les étuves de vieillissement jouent le rôle de cage de Faraday pour éviter les perturbations extérieures. Les conditions de mesures sont regroupées dans le Tableau I :

Tableau I : Condition de mesure de spectroscopie d'impédance électrochimique

Appareil	Perturbation	Nombre de points	Domaine spectral
Femtostat FAS-1	30mV r.m.s	11 points/décade	100mHz-100kHz
Reference-600	30mV r.m.s	11 points/décade	100mHz-1MHz

II. Protocole de suivi gravimétrique

Le suivi de la diffusion d'eau dans le réseau polymère s'effectue grâce à la technique de la gravimétrie en utilisant une balance PRECISA de sensibilité 10^{-5} grammes. Le protocole de pesée est détaillé dans la Figure I :

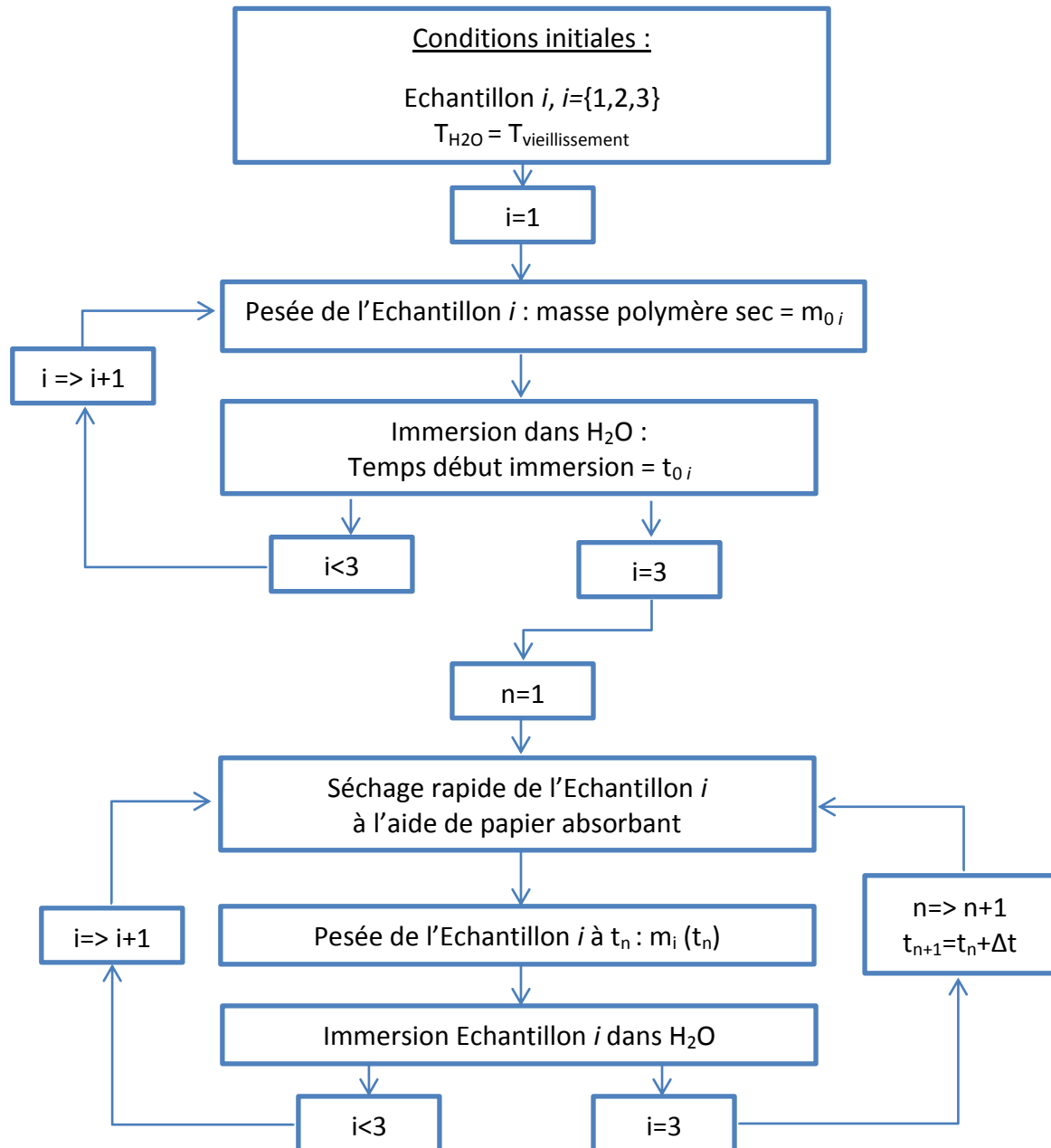


Figure I: Protocole de suivi gravimétrique

III. Correction des coefficients de diffusion en présence de phénomène de gonflement

Cette annexe détaille les étapes de calcul et les hypothèses permettant d'exprimer l'évolution du coefficient de diffusion au cours du temps.

Compte-tenu des résultats d'isotherme de sorption montrant une loi de Henry, nous supposons à chaque instant un comportement fickien de prise en eau de notre réseau polymère.

Hypothèse 1: pour un temps t donné, notre matériau est dans un état stationnaire et répond à une loi de Fick :

$$\vec{j}(t) = -D(t) \cdot \overrightarrow{\text{grad}}(c(t)) \quad (1)$$

$$\text{div } \vec{j}(t) = -\frac{\partial c(t)}{\partial t} \quad (2)$$

Avec $D(t)$ le coefficient de diffusion au temps t .

Par conséquent, on a :

$$-\frac{\partial c(t)}{\partial t} = \text{div}(D(t) \cdot \overrightarrow{\text{grad}}(c(t))) \quad (3)$$

Le coefficient de diffusion $D(t)$ est un coefficient moyen sur le film libre, par conséquent, il est indépendant de la position dans le film, nous avons par suite :

$$\frac{\partial c(t)}{\partial t} = D(t) \cdot \frac{\partial^2 c(t)}{\partial x^2} \quad (4)$$

A partir de cette loi, nous pouvons exprimer la quantité d'eau dans le polymère au temps t :

$$M_t(D(t)) = M_\infty \left(1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left[\frac{-(2n+1)^2 \cdot \pi^2 \cdot D(t)}{e^2} t \right] \right) \quad (5)$$

Avec M_∞ la masse à saturation, e l'épaisseur du film libre.

Des essais DMA nous ont permis de mettre en évidence un phénomène de gonflement de notre film, cela implique une variation de l'épaisseur e au cours du temps. Sachant que le calcul de $D(t)$ est effectué à partir de l'équation (5), il nous faut prendre en considération le paramètre $e(t)$. Cette équation devient par conséquent :

$$M_t(D(t)) = M_\infty \left(1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left[\frac{-(2n+1)^2 \cdot \pi^2 \cdot D(t)}{(e(t))^2} t \right] \right) \quad (6)$$

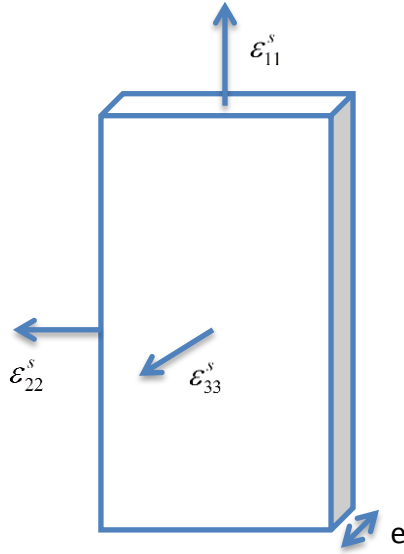


Figure II: Définition des déformations du film libre due au gonflement

Hypothèse 2: Le matériau a un comportement isotrope et élastique ($\varepsilon_{11}^s = \varepsilon_{22}^s = \varepsilon_{33}^s$)

L'épaisseur $H(t)$ peut être définie comme :

$$e(t) = e_0 + \Delta e \quad (7)$$

Or

$$\varepsilon_{33} = \frac{\Delta e}{e_0} = \varepsilon_{11} \quad (8)$$

Par conséquent :

$$e(t) = e_0 \cdot (1 + \varepsilon_{11}) \quad (9)$$

En réintroduisant l'équation (9) dans l'équation (6), on a :

$$M_t(D(t)) = M_\infty \left(1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left[-\frac{(2n+1)^2 \cdot \pi^2 \cdot D(t)}{e_0^2 \cdot (1 + \varepsilon_{11})^2} t \right] \right) \quad (10)$$

On définit une variable $\tau = \sqrt{t}/e_0$ et un coefficient apparent $D' = D/(1 + \varepsilon_{11})^2$, l'équation (10) devient :

$$M_\tau(D'(\tau)) = M_\infty \left(1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left[-(2n+1)^2 \cdot \pi^2 \cdot D'(t) \cdot \tau^2 \right] \right) \quad (11)$$

A partir des valeurs D' déterminer *via* les courbes de sorption, nous pouvons déduire le coefficient de diffusion corrigé D à chaque instant de la diffusion. Dans les faits, la correction de ce coefficient de diffusion est négligeable. En effet, le coefficient corrigé est relié au coefficient « brute » par $D' = D/(1 + \varepsilon_{11})^2$, or la déformation ε_{11} est inférieure ou de l'ordre de 1%, donc $\varepsilon_{11} \ll 1$.

IV. Méthode de calcul de contraintes appliquées aux revêtements

Le but de cette annexe est de détailler le protocole qui permet d'appliquer au revêtement étudié une contrainte définie. Pour cela, nous détaillerons les étapes de calculs théoriques de résistance des matériaux (RDM), nous décrirons le protocole qui permet de définir la flèche initiale de notre système. Nous présenterons en dernière partie l'étape de calcul de la flèche à appliquer à partir de la valeur de contrainte sélectionnée.

A. Théorie du calcul RDM

Soit une plaque de métal tenue par deux articulations parfaites A et B (Figure III).

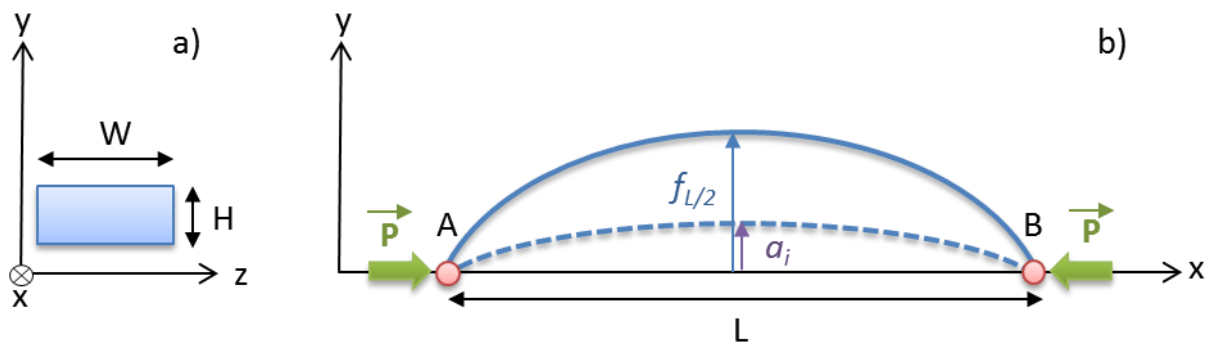


Figure III: Représentation de la section (a) et du profil (b) d'une plaque revêtue fléchie

Nous définissons les grandeurs suivantes :

- La distance L entre les articulations A et B ($L = \overline{AB}$),
- La largeur W de la plaque,
- L'épaisseur H de la plaque,
- La force \vec{P} appliquée à la plaque.
- La flèche $f_{L/2}$ à mi-distance des articulations A et B,
- La flèche initiale a_i en absence de tous chargements.

La flexion de la plaque est régie par l'équation différentielle suivante:

Annexes

$$E \cdot I_{GZ} \cdot y'' = M_f \quad (12)$$

Avec : $-E$ le module d'Young de la plaque,

$-M_f$ le moment de flexion de la plaque tel que :

$$M_f = P \cdot y \quad (13)$$

$-I_{GZ}$ le moment quadratique défini par :

$$I_{GZ} = \frac{W \cdot H^3}{12} \quad (14)$$

La solution de l'équation différentielle (12) donne une flèche à mi-distance $f_{L/2}$ telle que :

$$f_{L/2} = \frac{a_i}{1 - P/P_c} \quad (15)$$

Où P_c correspond à la charge critique d'Euler définie par :

$$P_c = \pi^2 \frac{E \cdot I_{GZ}}{L^2} \quad (16)$$

Le moment de flexion à mi-distance $M_{f(L/2)}$ s'exprime alors tel que :

$$M_{f(L/2)} = P \cdot f_{L/2} = \frac{P \cdot a_i}{1 - P/P_c} \quad (17)$$

Nous pouvons exprimer la contrainte normale à la section à l'interface substrat/revêtement par la relation :

$$\sigma = \frac{M_{f(L/2)}}{I_{GZ}} \cdot \frac{H}{2} + \frac{P}{W \cdot H} = E \cdot \varepsilon_{acier} \quad (18)$$

Dans le revêtement, la contrainte est exprimée à l'aide de la loi de Hooke :

$$\sigma_{\text{peint}} = E_{\text{peint}} \cdot \varepsilon_{\text{peint}} \quad (19)$$

Dans l'hypothèse d'une adhésion parfaite, nous nous trouvons dans le cas de la continuité des déplacements entre le revêtement et le substrat ($\varepsilon_{\text{peint}} = \varepsilon_{\text{acier}}$), par conséquent nous pouvons définir une contrainte appliquée au revêtement à partir de la flèche à mi-distance telle que :

$$\sigma_{\text{peint}} = \sigma \cdot \frac{E_{\text{peint}}}{E} = \frac{E_{\text{peint}}}{E} \cdot \left(\frac{M_{f(L/2)}}{I_{GZ}} \cdot \frac{H}{2} + \frac{P}{W \cdot H} \right) \quad (20)$$

B. Détermination de la flèche initiale

Les plaques d'acier n'étant pas parfaitement planes en absence de tous chargements, il est donc nécessaire de calculer cette flèche notée a_i . Pour cela, un protocole expérimental a été mis au point et présenté ci-dessous.

Nous disposons du montage expérimental suivant (Figure IV):

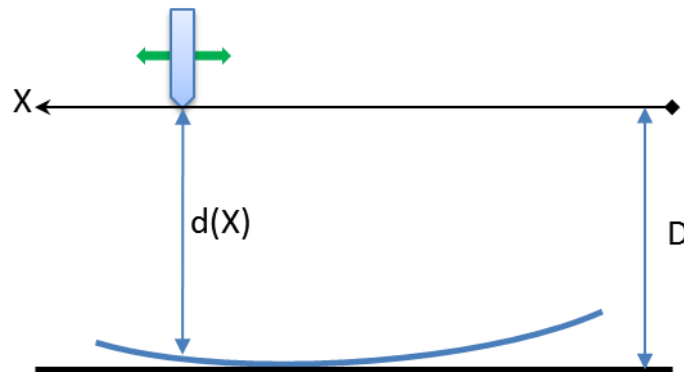


Figure IV: Montage expérimental de mesure de flèche initiale

Ce montage est constitué d'une plaque d'acier (en bleu) posé sur une surface de travail plane et horizontale (en noir). Une sonde magnétique (POSITECTOR 6000) est mise en place sur un support mobile selon l'axe X, mais immobile selon le plan normal à X. Cela garantit une position constante de la sonde vis-à-vis de la surface de travail. Grâce à des courants de Foucault issus de la sonde, nous pouvons déterminer la distance entre la plaque et la sonde pour chaque valeur de X considérée, et par conséquent déterminer la valeur d(X). Nous choisissons d'effectuer des mesures tous les 5 millimètres selon l'axe des X.

Nous définissons par la suite 2 points (A et B) aux extrémités de la plaque (Figure V). Ces 2 points sont caractérisés par leurs abscisses respectives X_A et X_B . La distance entre chacun de ces points et la sonde est respectivement de $d(X_A)$ et $d(X_B)$.

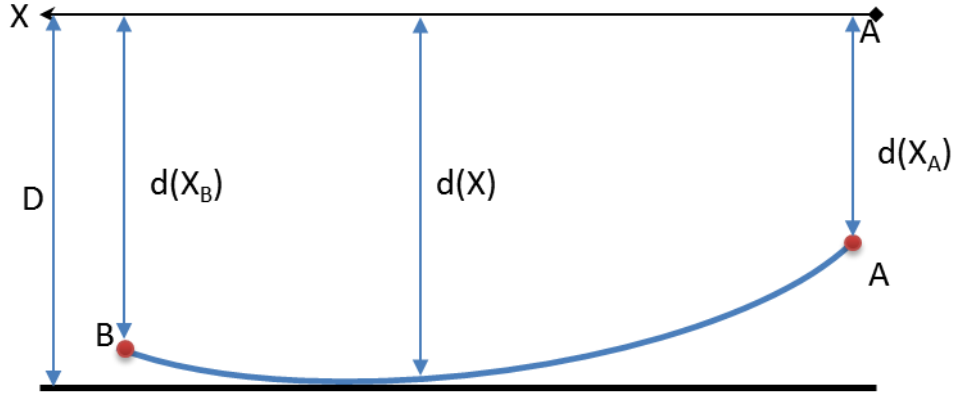


Figure V: Définition des 2 points extrêmes de la plaque

Afin de considérer uniquement la plaque, nous définissons un repère orthogonal (x,y) centré sur le point A (Figure VI).

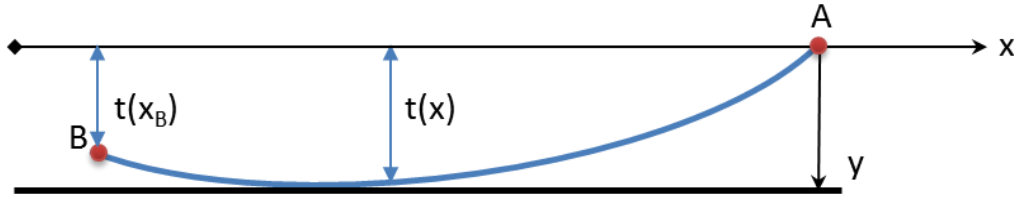


Figure VI: Définition du repère centre sur A

Nous considérons à présent les distances entre la plaque et l'axe des x définies ci-dessus telles que :

$$t(x) = d(x) - d(x_A) \quad (21)$$

$$x = X - X_A \quad (22)$$

Cependant, la flèche initiale est définie à partir de la ligne de base passant par A et B. Il faut par conséquent effectuer un changement de repère par rotation d'un angle α (Figure VII) tel que :

$$\alpha = \arctan\left(\frac{t(x_B)}{|x_B|}\right) \quad (23)$$

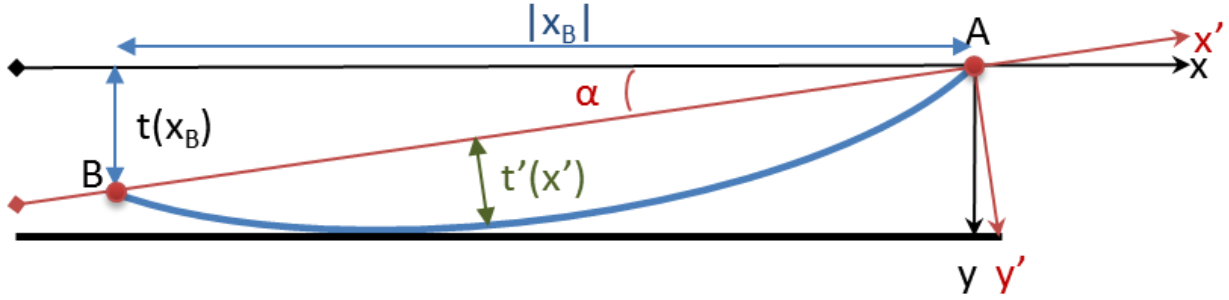


Figure VII: Changement de repère

Les coordonnées d'un point dans ce repère propre à la plaque sont définies par :

$$x' = x \cos \alpha - y \sin \alpha \quad (24)$$

$$y' = x \sin \alpha + y \cos \alpha \quad (25)$$

A partir de ce système de coordonnées, nous pouvons définir une valeur de flèche en tous points x' , notée $t'(x')$. Finalement, la valeur de la flèche initiale a_n est définie telle que :

$$a_n = \max [t'(x')] , x \in [0, x'_B] \quad (26)$$

Pour chaque plaque, les balayages sont effectués selon l'axe des X pour trois valeurs de Z différentes (Z_1, Z_2, Z_3)(Figure VIII).

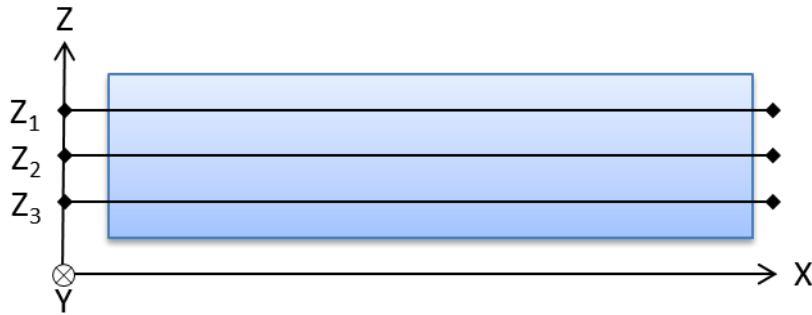


Figure VIII: Série de mesures sur une plaque

Pour chaque plaque, nous pouvons déduire une valeur moyenne de a_n , notée $a_{n \text{ moyen}}$. La série de mesure est réalisée sur un total de quatre plaques, ce qui donne quatre valeurs de $a_{n \text{ moyen}}$, ce qui permet de déterminer une valeur globale de a_i résultante de la moyenne de ces quatre $a_{i \text{ moyen}}$.

C. Calcul de la flèche à appliquer

Grace à la théorie détaillée dans la partie A, et à la connaissance des grandeurs caractéristiques du système ($L, W, H, E, E_{\text{peint}}, a_i$), nous pouvons déterminer la valeur de la flèche à mi-distance $f_{L/2}$ pour une valeur de P donnée. Nous utilisons l'algorithme suivant pour déterminer l'évolution de $f_{L/2}$ en fonction de P ou de σ_{peinture} (Figure IX) :

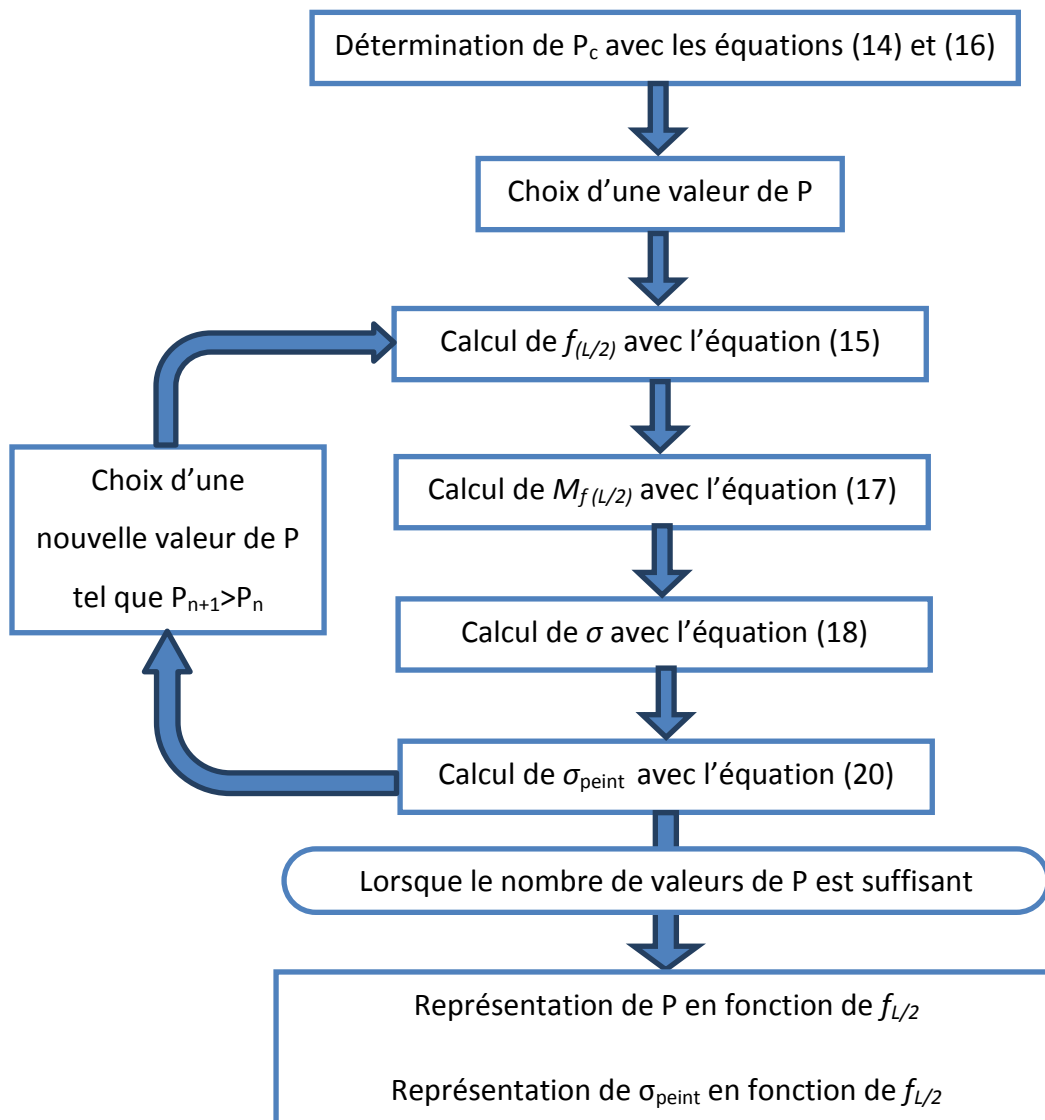


Figure IX: Algorithme de calcul de la contrainte en fonction de la flèche

Ces représentations nous montrent une évolution de σ_{peint} proportionnelle à $f_{L/2}$, il suffit par conséquent de choisir la/les valeur(s) de $f_{L/2}$ correspondante(s) à la/les contrainte(s) σ_{peint} sélectionnée(s) pour le vieillissement hygrothermique sous contrainte. Ces valeurs de flèche permettront de fabriquer les moules pour la mise en flexion des plaques.

Relations entre microstructure et propriétés physico-chimiques et mécaniques de revêtements époxy modèles.

Résumé :

Ce travail de thèse porte sur l'étude et la mise en évidence de relations microstructure-propriétés dans des revêtements modèles à base époxy représentatifs de peinture anticorrosion. Ces relations sont établies aussi bien à l'état initial que lors de vieillissements hygrothermiques.

Cette étude a tout d'abord consisté à caractériser les propriétés physico-chimiques et mécaniques du système stœchiométrique DGEBA/DAMP totalement réticulé. Ces propriétés ont été comparées à celles du système DGEBA/TETA et ont permis de montrer la forte influence de la microstructure sur ces propriétés initiales.

Des vieillissements hygrothermiques cycliques à différentes températures sur films libres ont été effectués pour mesurer l'impact de la microstructure sur la durabilité des systèmes époxy. Ces travaux ont pu montrer l'influence des interactions eau-polymère dans les phénomènes de diffusion. De plus, les évolutions de certaines propriétés physico-chimiques et mécaniques ont pu être caractérisées à l'aide de la DMA (mors submersibles), lors des différentes étapes de sorption-désorption. Un comportement pseudo-fickien a pu être mis en évidence lors de la première sorption, suivi d'un comportement fickien lors des autres étapes. Les causes inhérentes à cette évolution ont pu être avancées, en mettant en jeu des réorganisations microstructurales des systèmes époxy étudiés.

D'autres vieillissements hygrothermiques ont été réalisés à l'aide de la SIE sur des revêtements pour étudier l'effet de l'interface revêtement/substrat acier sur les phénomènes de diffusion, notamment le rôle des contraintes résiduelles. L'influence de la contrainte visco-élastique sur les phénomènes de prise en eau des revêtements a finalement été étudiée.

Mots clés : résine époxy, relations microstructure-propriétés, vieillissement hygrothermique cyclique, contrainte visco-élastique, synergie.

Relations between microstructure and physico-chemical and mechanical properties of model epoxy coatings.

Abstract:

This work highlights the microstructure-properties relations inside representative epoxy based model coatings for anticorrosion paints. These relations have been established for the initial state as well as the hygrothermal ageing.

First, we characterised physico-chemical and mechanical properties of the totally crosslinked DGEBA/DAMP stoichiometric system. These properties have been compared to the DGEBA/TETA system and they showed the strong influence of the microstructure on these initial properties. Cyclic hygrothermal ageing have been completed at different temperatures on free films, in order to measure the impact of the microstructure on the durability of epoxy systems. This work has shown the influence of the water-polymer interactions on diffusion phenomena. Moreover, the evolutions of several physico-chemical and mechanical properties have been characterised using DMA (submersible clamps), during different sorption-desorption steps. A pseudo-fickian behaviour has been evidenced during the first sorption, and it was followed by a fickian behaviour for all other steps. The inherent causes of this evolution have been proposed, by considering microstructural reorganisations of the studied epoxy systems.

Other hygrothermal ageing have been carried out using EIS on coatings, in order to study the effects of the coating/steel substrate interface on diffusion phenomena, especially the role of residual stresses. We finally studied the influence of the visco-elastic stress on the coating water intake phenomena.

Keywords: epoxy resin, microstructure-properties relations, cyclic hygrothermal ageing, visco-elastic stress, synergy.

Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement

UMR-CNRS 7356

Bat. Marie-Curie, av. Michel Crépeau

17042 LA ROCHELLE CEDEX

